



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Jatkuvatoimisten vedenlaadun mittausten
epävarmuustarkastelu Pohjois-Suomen
kenttäkohteissa**

Petteri Tuuttila

Ympäristötekniikka

Diplomityö

Joulukuu 2019



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Jatkuvatoimisten vedenlaadun mittausten
epävarmuustarkastelu Pohjois-Suomen
kenttäkohteissa**

Petteri Tuuttila

Ohjaajat: Pekka Rossi, Lea Nikupeteri

Ympäristötekniikka

Diplomityö

Joulukuu 2019

TIIVISTELMÄ

Jatkuvatoimisten vedenlaadun mittausten epävarmuustarkastelu Pohjois-Suomen kenttäkohteissa

Petteri Tuuttila

Oulun yliopisto, ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö 2019, 79 s. + 14 liitettä

Työn ohjaaja yliopistolla: TkT Pekka Rossi

Vesien laatua tarkkaillaan luonnollisen tilan seuraamiseksi ja ihmisen toiminnan aiheuttamien muutosten havaitsemiseksi. Seuranta toteutetaan biologisilla ja kemiallisilla seurantamuuttujilla. Kemialliset seurantamuuttujat määritetään joko laboratorioissa tai online-antureilla. Aikaisemmin online-mittausepävarmuuksia on selvitetty anturivalmistajien spesifikaatioiden ja uusiutuvuuskokeiden avulla. Tämän työn tavoitteena oli selvittää pitkän aikavälin mittausepävarmuutta luonnollisissa mittausolosuhteissa vertailemalla tuloksia laskennallisesti laboratoriotuloksiin. Työssä tarkoituksena oli selvittää online-antureiden mittausepävarmuuksia pH-arvon, sähkönjohtavuuden ja kemiallisen hapenkulutuksen osalta.

Tutkimuksessa tarkasteltiin EHP Environment Oy:n mittausasemien sisältämiä kolmea MJK:n valmistamaa pH-anturia, kolmea Ponsel pH-anturia, kolmea Ponsel sähkönjohtavuusanturia sekä kemiallisen hapenkulutuksen määrittämiseen käytettävää Trios Lisa optista mittalaitetta. Työssä online-anturit sijoitettiin kolmeen eri mittauspaikkaan, jotka edustivat luonnonvettä, turvetuotannon vettä sekä kaivosvettä. Koejakso toteutettiin ajalla 22.4.2019-10.10.2019. Mittauksissa kerättiin antureiden online-dataa 10-15 minuutin mittausintervallilla paikasta riippuen. Jakson aikana kerättiin viikoittain 1-2 vesinäytettä kustakin mittauspaikasta referenssinäytteeksi laboratorioon analysoitavaksi. Mittausepävarmuus laskettiin Suomen ympäristökeskuksen tekemällä MUKit-laskentaohjelmalla uusiutuvuuskokeiden ja referenssidatan avulla. Laskenta tapahtui standardien SFS-ISO 11352 ja SFS-EN 17075:2018 mukaisesti. Referenssidatana käytettiin laboratorioanalyysien tuloksia. Työssä selvitettiin lisäksi antureiden kalibrointien pysyvyyttä ja likaantumisen vaikutusta

mittaustuloksiin. Tuloksista piirrettiin anturikohtaiset kuvaajat, joista mittaasepävarmuuksien paikkansapitävyyttä tarkasteltiin.

Työn tuloksina lasketut mittaasepävarmuudet olivat kohteesta riippuen pH-arvon osalta Ponsel-anturilla 0,3-0,5 pH-yksikköä ja MJK-anturilla 0,4-0,9 pH-yksikköä. Sähkönjohtavuusanturin epävarmuudet olivat mittauspaikasta riippuen 6-18 %. Kemiallisen hapenkulutuksen osalta mittaasepävarmuutta ei laskettu. Työn laskennassa saatujen tulosten perusteella online-mittaasepävarmuudet olivat jonkin verran laboratorioanalyysien epävarmuusarvoja korkeampia, mutta online-mittausten käyttökelpoisuus näkyi erityisesti nopeiden pitoisuusmuutosten seurannassa. Erityisesti huollon ja kalibrointien ajoittaminen tulee suhteuttaa mittausympäristöön hyvän jatkuvatoimisen mittauksen varmistamiseksi. Työn tulokset ovat käytettävissä yleiseen epävarmuuden arviointiin kyseisillä anturityypeillä.

Asiasanat: jatkuvatoiminen, veden laatu, online-mittaus, epävarmuus

ABSTRACT

Uncertainty analysis of continuous in situ water quality measurements of case sites in Northern Finland

Petteri Tuuttila

University of Oulu, Degree Programme of Environmental Engineering

Master's thesis 2019, 79 pp. + 14 Appendixes

Supervisor at the university: D.Sc. Pekka Rossi

Water quality is monitored to observe natural status and to detect anthropogenic changes. Monitoring is carried out with biological and chemical monitoring variables. Chemical tracking variables are determined either in laboratories or by online sensors. Generally, in the previous studies, online measurement uncertainties have been determined by sensor manufacturers' specifications and reproducibility tests. The aim of this work was to investigate long-term measurement uncertainty under natural measurement conditions by comparing measurement values with laboratory results. The purpose of this work was to find out the measurement uncertainties of the online sensors on pH-value, electrical conductivity and chemical oxygen demand.

This study researched at three pH sensors manufactured by MJK, three Ponsel pH sensors, three Ponsel conductivity sensors and a Trios Lisa optical measuring device for chemical oxygen demand contained in EHP Environment Oy's measuring stations. In the thesis, online sensors were placed at three different measurement sites, representing natural water, peat production water and mine water. The trial period was run from April 22, 2019 to October 10, 2019. During the measurement period, 1-2 water samples from each water point were collected weekly for laboratory analyses. Measurement uncertainty was calculated with reproducibility tests and reference data using the MUKIT program developed by the Finnish Environment Institute. Calculations followed standards SFS-ISO 11352 and SFS-EN 17075:2018. The results of laboratory analyses were used as a reference data. Also, the stability of sensor calibration and the effect of fouling on the measurement results were investigated. The results were plotted on sensor-specific graphs, from which the accuracy of measurement uncertainties can be viewed visually.

The calculated measurement uncertainties for the pH were 0.3-0.5 pH units for the Ponsel sensor and 0.4-0.9 pH units for the MJK sensor. The electrical conductivity sensor's uncertainty ranged from 6 to 18%, depending on the measurement site. Measurement uncertainty was not calculated for chemical oxygen demand. Based on the results of the work calculation, the online measurement uncertainties were somewhat higher than the laboratory analysis uncertainties but utilizing the online measurements is particularly useful in the monitoring of rapid concentration changes. In particular, the timing of maintenance and calibrations should be commensurate with the measurement environment to ensure good continuous measurement. The results are usable for the general uncertainty assessment for these types of sensors.

Keywords: continuous measurement, water quality, online-measurement, uncertainty

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty EHP Environment Oy:lle huhtikuun ja joulukuun 2019 välisenä aikana. Työn tarkoituksena oli saada lisää tietoa automaattisen vedenlaadun mittauksen suorituskyvystä ja mittausepävarmuuksista, sekä toimia kenttävalidointimateriaalina työssä käytetyille antureille. Työn rahoitti EHP Environment Oy ja Maa- ja vesitekniikan tuki ry. Työn ohjaajina toimivat Oulun yliopiston tutkijatohtori Pekka Rossi ja EHP-Environment Oy:n ympäristöasiantuntija Lea Nikupeteri.

Kiitoksia EHP:n väelle mielenkiintoisesta aiheesta ja ohjaajilleni hyvistä kommentteista. Erityiskiitos avovaimolleni Petralle tuesta ja hyvistä vinkeistä.

Hailuodossa 9.12.2019 Petteri Tuuttila

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	10
2 Teoria	12
2.1 Vesistöjen vedenlaadun seuranta	12
2.1.1 pH	13
2.1.2 Sähkönjohtavuus	15
2.1.3 Kemiallinen hapenkulutus	16
2.2 Jatkuvatoinen vedenlaadun mittaus	17
2.2.1 Vedenlaadun mittaamiseen käytetyt anturit	18
2.3 Mittauksen luotettavuuden todentaminen	20
2.3.1 Akkreditointi	20
2.3.2 Validointi	20
2.4 Mittausepävarmuus	21
2.4.1 Epävarmuuden laskenta	21
2.4.2 Näytteenoton epävarmuus	23
2.4.3 Laboratorion epävarmuus	24
2.5 Kalibrointi	25
2.6 Aikaisemmat tutkimukset	25
3 Materiaalit ja menetelmät	27
3.1 Laitteisto	27
3.1.1 Pilvipalvelu EHP-Data	28
3.1.2 Dataloggeri	28
3.1.3 Ponsel PPHRB	29
3.1.4 MJK pHix Compact	29
3.1.5 Ponsel C4E	28
3.1.6 TriOS LISA 317C	29
3.2 Mittauspaikat	30
3.2.1 Kaivoksen vesivarastoallas	31
3.2.2 Luonnonoja	30
3.2.3 Turvetuotannon purku-uoma	32
3.3 Laitteistojen kalibroinnit	33
3.4 Referenssinäytteet	34
3.5 Mittaustulosten käsittely	35
3.6 Kuvaajien tulkinta	36

3.6.1 Epävarmuudet	36
3.6.2 Kalibroinnit	37
4 Tulokset ja tulosten tarkastelu	38
4.1 Luonnonoja sähkönjohtokyky	38
4.2 Luonnonoja Ponsel pH	41
4.3 Luonnonoja MJK pH	44
4.4 Kaivoksen vesivarastoallas sähkönjohtokyky	47
4.5 Kaivoksen vesivarastoallas Ponsel pH	50
4.6 Kaivoksen vesivarastoallas MJK pH	53
4.7 Turvetuotanto sähkönjohtokyky	56
4.8 Turvetuotanto Ponsel pH	58
4.9 Turvetuotanto MJK pH	61
4.10 Turvetuotanto TriOS Lisa	64
5 Johtopäätökset	66
6 Yhteenveto	71
7 Lähdeluettelo	73

LIITTEET:

- Liite 1. Ponsel C4E -anturin teknisiä tietoja Ponsel
- Liite 2. PPHRB -anturin teknisiä tietoja
- Liite 3. MJK pHix compact -anturin teknisiä tietoja
- Liite 4. TriOS LISA 317C -mittalaitteen teknisiä tietoja
- Liite 5. Kalibrointiliuosten tietoja
- Liite 6. Luonnonoja sähkönjohtokyky, MUKit-laskentataulukko
- Liite 7. Luonnonoja Ponsel pH, MUKit-laskentataulukko
- Liite 8. Luonnonoja MJK pH, MUKit-laskentataulukko
- Liite 9. Vesivarastoallas sähkönjohtokyky, MUKit-laskentataulukko
- Liite 10. Vesivarastoallas Ponsel pH, MUKit-laskentataulukko
- Liite 11. Vesivarastoallas MJK pH, MUKit-laskentataulukko
- Liite 12. Turvetuotanto sähkönjohtokyky, MUKit-laskentataulukko
- Liite 13. Turvetuotanto Ponsel pH, MUKit-laskentataulukko
- Liite 14. Turvetuotanto MJK pH, MUKit-laskentataulukko

TERMIT JA LYHENTEET

COD _{Mn}	Kaliumpermanganaatilla määritetty kemiallinen hapenkulutus (engl. chemical oxygen demand)
SAC ₂₅₄	Aallonpituudeltaan 254 nm valon pidähtyminen vedessä (engl. spectral absorption coefficient)
<i>U</i>	Laajennettu mittausepävarmuus
Absorbanssi	Säteilyn pidähtäytyminen aineeseen
Alkaliteetti	Veden suolapitoisuus
Dataloggeri	Tiedonkeruulaite
Elektrodi	Virtapiirin osa, josta virta siirtyy väliaineeseen
Keskipoikkeama	Poikkeamien keskiarvo
Luottamusväli	Todennäköisyys, jolla arvo on vaihteluvälin sisällä
Mittanormaali	Kalibrointiin käytettävä varmennettu arvo
Mittausintervalli	Mittausten välinen aika
Poikkeama	Eri menetelmillä saatujen tulosten ero
Saliniteetti	Suolapitoisuus
Vaihteluväli	Epävarmuuden minimi- ja maksimiarvojen välinen alue

1 JOHDANTO

Vesistöjen vedenlaatua seurataan vesistöjen tilan kartoittamiseksi. Tieto vesistöjen tilasta on tarpeellinen ihmisen toiminnan aiheuttamien vaikutusten seuraamiseksi ja mahdollisen kunnostustarpeen arvioimiseksi (Ympäristöhallinto 2017). Tietoa vesistöjen tilasta käytetään myös suunniteltaessa ennaltaehkäiseviä suojelutoimenpiteitä. Vesistöjen tilaa seurataan seurantamuuttujien avulla, jotka ovat perinteisesti määritetty laboratorioissa.

Jatkuvatoiminen vedenlaadun mittaus on yleistynyt vesistöjen tilan seurannassa. Jatkuvatoimisesta mittauksesta on hyötyä erityisesti pitoisuusmuutosten seurannassa esimerkiksi kevättulvien aikaan, sillä perinteisellä manuaalinäytteenotolla ei saada havaittua suuria nopeita vaihteluja (Tattari ym. 2015). Jatkuvatoiminen mittaus tuottaa reaaliaikaista dataa, joka on oleellista esimerkiksi tietyn paikan ravinnekuormituksen määrittämiseen (Huttula ym. 2009).

Kaikki mittaukset sisältävät aina epävarmuutta (Hiltunen ym. 2011). Epävarmuuden tunteminen on oleellista mittaustulosten arvioinnissa (Ympäristöhallinto 2017). Erityisesti merkitys korostuu mitattujen arvojen ollessa lähellä ympäristöluvan rajaa, sillä tieto on tärkeä todellisen pitoisuuden arvioinnissa.

Aikaisemmissa tämän työn toimeksiantajan kanssa tehdyissä tutkimuksissa antureiden mittausepävarmuus on määritetty laboratorio-olosuhteissa anturivalmistajan spesifikaatioiden tai standardiliuoksissa tapahtuneiden kokeiden avulla (Näykki ja Sarkkinen 2018, Ojanen-Saloranta 2016). Kahdessa aiemmassa tutkimuksessa määritettyjen mittausepävarmuuksien todenperäisyyttä on lisäksi tarkasteltu vertailemalla luonnonvesistä mitattuja tuloksia laboratoriomäärittelyksiin (Näykki ja Sarkkinen 2018, Ojanen-Saloranta 2016). Tulosten yhdenmukaisuus on ollut vaihtelevaa, sillä kyseiset epävarmuuden laskentatavat eivät ota huomioon mittaustarkkuuteen vaikuttavia pitkäaikaisvaikutuksia, kuten likaantumista ja kalibroinnin pysyvyyttä.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää online-antureiden epävarmuuksia ja suorituskkyä luonnollisissa mittaolosuhteissa. Työssä selvitetään mittaasepävarmuudet neljälle eri anturityypille puolen vuoden mittausjakson aikana. Anturit mittaavat pH-arvoa, sähkönjohtavuutta ja kemiallista hapenkulutusta kolmessa erityyppisessä vesimatriisissa: kaivosvedessä, luonnontilaisessa sisävedessä ja turvetuotannon vedessä. Työn

tarkoituksena on myös selvittää antureiden kalibrointien pysyvyyttä ja likaantumista sekä näiden vaikutusta mittausepävarmuuteen. Tutkimuksessa käytettävät mittausasemat ovat EHP Environment Oy:n kokoonpanemia automaattisia kenttämittausasemia. Työn tavoitteena on suorittaa kenttävalidointi kyseisille anturityypeille. Työn on määrä toimia tukena myös EHP Environment Oy:lle haettavaa akkreditointia varten.

2 TEORIA

Vedenlaadun seurannalla pyritään saamaan tietoa vesistöjen tilasta ja mahdollisesta kunnostustarpeesta. Vedenlaatua seurataan niin sanotuilla seurantamuuttujilla, eli vedenlaadun parametreilla, jotka kertovat veden ominaisuuksista ja veden sisältämistä aineista. Vedenlaadun seurannalla on pyritty selvittämään erityisesti ihmisen toiminnan aiheuttamia muutoksia vesistöissä. Seurannalla saatu tieto on olennaisen tärkeää vesistöjä koskevien päätöksiä teossa. (Ympäristöhallinto 2017)

Pintavesien vedenlaatua on alettu seuraamaan Suomessa aivan 1900-luvun alussa. Aluksi vedenlaatua kuvaavia parametreja oli käytössä varsin vähän. 1910-luvulta lähtien on ryhdytty seuraamaan jokivesien alkaliteettia eli veden puskurointikykyä ja kemiallista hapenkulutusta Pohjois-Pohjanmaalla (Ympäristöhallinto 2014).

Yksi luonnonvesien uhista on happamoituminen. Pohjois-Pohjanmaalla pääasiallinen vesistöjen happamoitumisen aiheuttaja on happamien sulfaattimaiden kuivatus (Ympäristöhallinto 2014). Peltojen ja metsien ojituksen seurauksena aiemmin veden alla olleet sulfidit pääsevät hapettumaan ja aiheuttavat happokuormitusta vesistöihin. Myös ilmansaasteet, kuten rikkidioksidi ja typen oksidit, aiheuttavat vesistöjen happamoitumista kulkeutuessaan vesistöihin sateen mukana (Kauppi ym. 1990).

2.1 Vesistöjen vedenlaadun seuranta

Vesien tilaa tarkkaillaan Suomessa useilla erilaisilla valtakunnallisilla ja valtiollisilla ohjelmilla. Nämä seurannat määrittää ympäristöministeriö ja vesien laadun seurantoja kontrolloi Suomen ympäristökeskus. Seurannoissa on mukana lukuisia muita valtion laitoksia. Seurannoilla pyritään saamaan tietoa muun muassa vesistöjen luontaisesta tilasta ja ihmisen aiheuttamasta kuormituksesta. Lisäksi seurantaa toteutetaan kansainvälisten sopimusten mukaisesti. (Ympäristöministeriö 2011)

Vesistöjen tilaa seurataan myös ympäristölupien vaatimien tarkkailuohjelmien vuoksi. Ympäristöluvuissa on määritetty luvanvaraisen toiminnan sallittu kuormitus, ja tarkkailuohjelmalla valvotaan lupaehtojen toteutumista. Tarkkailulla seurataan vesistöjen tilan mahdollista muutosta luvanmukaisen kuormituksen seurauksena sekä luvanmukaisen toiminnan vaikutuksia vesistöissä. Ympäristövaikutusten arvioinnissa

voidaan käyttää myös laajempaa yhteistarkkailuohjelmaa useamman vesistön kuormittajan kesken. Tällöin vedenlaadun ja ympäristövaikutusten arviointi on laajempaa, jolloin saadaan enemmän tietoa vesistön yleisestä tilasta. (Ympäristöministeriö 2012)

Vesistöjen vedenlaatua ja tilaa seurataan näytteenotoilla erilaisilla seurantamuuttujilla, jotka indikoivat vesistön laadullista tilaa. Niitä ovat esimerkiksi happipitoisuus, pH ja tyyppi eri olomuodoissaan. Seurantanäytteitä otetaan säännöllisin väliajoin tietyistä kohdista vesistöä. Näytteenottokohdat valitaan eri syvyyksiltä ja eri tyyppisiltä vesialueilta edustavuutta ajatellen. (Oravainen 1999)

Pintavedet luokitellaan vertaamalla pääasiallisesti vesistöjen biologista laatua samankaltaiseen luonnontilaiseen vesistöön (Suomen ympäristökeskus 2015). Luokittelu kertoo ihmisen toiminnan vesistölle aiheuttamasta haitasta. Arvioinnissa huomioidaan myös kemiallisia tekijöitä, kuten esimerkiksi happamuutta, ravinteita ja sameutta (Suomen ympäristökeskus 2015). Myös vesistöjen muokkaus ja säännöstely voivat laskea vesistön laatua.

Yksi vesistöjä uhkaavista ilmiöistä on rehevöityminen. Se tarkoittaa ravinteiden, kuten typen ja fosforin, kertymistä vesistöön. Ravinteet kasvattavat vesistön perustuotantoa. Rehevöityminen muuttaa vesistön kasvi- ja eläinlajistoa sekä aiheuttaa vesistössä happikatoa. (Sarvilinna ja Sammalkorpi 2010)

2.1.1 pH

pH-luku eli happamuusaste tarkoittaa positiivisten vetyionien (H^+) konsentraatiota eli pitoisuutta liuoksessa. Vetyionien ja hydroksyyli-ionien (OH^-) suhde määrittää liuoksen happamuuden. pH-arvolla ei ole yksikköä. Asteikko on logaritminen, sillä pH-arvon muuttuminen yhdellä yksiköllä muuttaa liuoksen hapettumiskykyä kymmenkertaisesti. Neutraalissa liuoksessa on molempia ioneja sama määrä. Vetyionien suurempi määrä aiheuttaa liuoksen happamuuden ja hydroksidi-ionien suurempi määrä liuoksen emäksisyyden. (McMillan 1999, Onkamo 2010)

pH-arvo voidaan mitata sähkökemiallisesti, optisesti tai titraamalla (McMillan, Cameron 2005). Optinen pH-mittaus ja titraaminen ovat rajattu pois tästä työstä. Sähkökemiallinen mittaus perustuu ioniliuoksen tuottamaan pieneen sähköiseen lähdejännitteeseen.

Anturissa ovat mittaus- ja referenssielektrodit, joiden välille muodostuu mitattava potentiaaliero. Potentiaaliero muutetaan kalibrointitietojen avulla pH-arvoksi. Arvojen suhde on riippuvainen myös lämpötilasta, joten mittari sisältää yleensä myös lämpötila-anturin lämpötilakorjauksen laskemista varten. (Onkamo 2010)

Vesistöjen happamoitumiselle on Suomessa useita alueellisia syitä. Rannikkoalueilla entisen Litorinameren ranta-alueilla happamoitumista aiheuttavat pääasiallisesti happamat sulfaattimaat ja mustaliuskemaat. Muualla Suomessa pääasialliset happamuuden aiheuttajat ovat ilmansaasteet ja suoalueilta huuhtoutuva humus (Auri 2015, Kurri 2011, Kauppi ym. 1990).

Pelto- ja metsäalueiden kuivatuksesta sekä maannoususta johtuva hapen pääsy syvempiin maakerroksiin aiheuttaa happamien sulfaatti- ja mustaliuskemaiden hapettumista ja happamoitumista. Hapen päästessä maaperään rautasulfidit hapettuvat biologisesti muodostaen rikkihappoa, joka alentaa maaperän pH-arvoa. Happamoituneesta maaperästä liukenee myös metalleja pohjaveteen, josta ne päätyvät pintavesiin pohjavesivirtauksen mukana. (Auri 2015)

Ilmansaasteiden aiheuttama hapen laskeuma aiheuttaa myös happamoitumista. Polttoprosessien seurauksena syntyvät rikki- ja typpidioksidit reagoivat yläilmakehässä otsonin kanssa muodostaen rikki- ja typpitrioksiedeja (Horne ym. 1994). Veden kanssa reagoidessaan ne muuttuvat rikkihapoksi ja typpihapoksi (Horne ym. 1994). Vesistöihin päädyttyään nämä hapot aiheuttavat vesistöjen happamoitumista (Kauppi ym. 1990). Happamat päästöt ja niiden aiheuttama vesistöjen happamoituminen ovat nykyisin saatu merkittävästi vähäisemmiksi ympäristönsuojelutoimien ansioita. Euroopassa rikkipäästöt ovat vähentyneet 90 % 1980-luvun tilanteeseen nähden (Suomen ympäristökeskus 2017).

Ruskeansävyiset sisävedet ovat myös luonnostaan jonkin verran happamia humuksen sisältämien heikkojen happojen vuoksi. Humuksen hapot ovat humushappo, fulvohappo ja humiini. Näiden osuudet ja humuksen koostumus vaihtelevat paikkakohtaisesti. (Kurri 2011). Suomessa sisävesien puskurointikyky eli hapon sitomiskyky on yleisesti heikko maaperän vähäisen mineraalipitoisuuden vuoksi (Kauppi ym. 1990). Happamoitumista seurataan alkaliteetin sekä pH-arvon avulla.

Vesieliöt ovat tyypillisesti sopeutuneet elämään vedessä, jonka pH-arvo on välillä 6-8 (Oravainen 1999). Tyypillisesti Suomen sisävedet ovat lievästi happamia humuksen

sisältämien happojen vuoksi (Kurri 2011). Veden happamoituminen aiheuttaa luontaisen eliöstön katoamista. Happamoitumiselle ovat alttiimpia simpukat ja ravut. Kalojen lisääntyminen alkaa häiriintyä 5,5 pH:n alapuolella. Merivesien alkaliteetti on huomattavasti parempi kuin sisävesissä johtuen veden runsaasta suolapitoisuudesta. Meriveden pH arvo on noin 8. (Oravainen 1999)

2.1.2 Sähkönjohtavuus

Veden sähkönjohtokyky ilmaisee veteen liuenneiden ionisoituvien aineiden määrää (SFS-EN 27888). Sähkönjohtavuutta sisävesissä lisäävät tavallisesti magnesium, kalsium, kalium, natrium, kloridit ja sulfaatit (Haakana 2018). Puolestaan merivesissä sähkönjohtavuutta lisää pääasiallisesti natriumkloridi. Suolojen määrää vesistöissä lisäävät pääasiassa lannoitus ja jätevedet (Oravainen 1999, Kytölä 2019). Sähkönjohtavuuden avulla seurataan myös kaivosten päästöjä ympäröiviin vesistöihin. Kaivosten päästöistä sulfaatti, alkalimetallit, maa-alkalimetallit ja muut metallit nostavat veden sähkönjohtavuutta ja siten mahdollistavat sähkönjohtavuuden käytön päästöjen indikaattorina (Hämäläinen 2015). Sähkönjohtavuus pääsääntöisesti kasvaa vesistöissä pohjaa kohti johtuen orgaanisen aineksen hajoamisen tuottamista suoloista (Oravainen 1999).

Veden sähkönjohtokyky on riippuvainen lämpötilasta (SFS-EN 27888). Sähkönjohtokyky ilmoitetaan 25°C lämpötilassa ja sen määrittämiseen on kaksi tapaa. Näyte joko temperoidaan eli pidetään tasaisessa 25°C lämmössä mittauksen ajan tai johtokyky lasketaan vastaamaan tätä lämpötilaa korjauskertoimen avulla (Heikkonen ym. 2002).

Sähkönjohtavuus on vesistöissä suure, jonka vuodenaikaisvaihtelu on hyvin vähäistä (Haakana 2018). Tämän vuoksi sähkönjohtavuuden muutos on hyvä indikaattori vesistön tilan muutokselle. Sähkönjohtavuuden äkillinen lasku indikoi vesistön muuttunutta tilaa ja voi johtua ionittomien aineiden, kuten öljyn tai orgaanisen aineksen lisääntymisestä (Fondriest 2017).

Sateista johtuva virtauksen nopea muutos voi myös muuttaa sähkönjohtokykyä. Muutos voi olla positiivinen virtauksen mukaansa huuhtomien suolojen vuoksi (Fondriest 2017). Se voi myös olla negatiivinen sadeveden aiheuttaman veden laimenemisen vuoksi.

Virtauksen johtokyvyssä aiheuttamat tilanteet ovat kuitenkin erotettavissa vesistön tilan muutoksista seuraamalla virtauksen vaihtelua.

Suomessa sisävesien tyypilliset sähkönjohtavuudet ovat melko pieniä heikosti rapautuvan maaperän vuoksi (Oravainen 1999). Taulukossa 1 on nähtävissä Suomen vesistöille tyypillisiä sähkönjohtavuuksia. Sähkönjohtavuus voidaan ilmoittaa yksiköissä mS/m tai $\mu\text{S/cm}$ (Oravainen 1999). Näiden välinen suhde on $1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{S/cm}$.

Taulukko 1. Tyypillisiä sähkönjohtavuuksia eri vesiprofiileissa (Oravainen 1999).

Vesiprofiili	Sähkönjohtavuus	Yksikkö
Sisävesi	50 - 100	$\mu\text{S/cm}$
Jokivesi	100 - 200	$\mu\text{S/cm}$
Jätevesi	500 - 1 000	$\mu\text{S/cm}$
Merivesi	10 000 - 12 000	$\mu\text{S/cm}$

2.1.3 Kemiallinen hapenkulutus

Kemiallinen hapenkulutus eli COD (engl. chemical oxygen demand) kuvaa veden sisältämien kemiallisesti hapettuvien aineiden määrää (Oravainen 1999). Sen yksikkönä käytetään mg/l, eli kuluneen hapen määrää vesitilavuutta kohti (Zakaria 2010). Kemiallinen hapenkulutus voidaan määrittää joko kaliumpermanganaatin tai kaliumdikromaatin avulla (Sawyer ym. 2003). Kaliumdikromaatti (COD_{Cr}) on näistä huomattavasti voimakkaampi hapettaja ja menetelmää käytetään lähinnä jäteveden ja hyvin likaisten vesien analysointiin (Zakaria 2010). Luonnonvesi ja talousvesi analysoidaan tavallisesti kaliumpermanganaatti eli COD_{Mn} menetelmällä (SFS 3036).

Kemiallinen hapenkulutus kertoo luonnonvesissä eloperäisen aineen määrän. Tämä koostuu humuksesta ja jätevesien orgaanisista aineksista. Kemiallista hapenkulutusta käytetään seurantamuuttujana turvetuotannon päästötarkkailussa ja vesien humuspitoisuuden määrittämisessä (Kangasluoma ja Kainua 2012). Sitä on käytetty myös metsäteollisuuden jätevesikuormituksen tarkkailussa. Muiden jätevesipäästöjen tarkkailussa kemiallinen hapenkulutus toimii huonosti, sillä taustapitoisuudet ovat Suomen vesistöissä suuria.

COD_{Mn} on yksi vanhimmista vesien seurantamuuttujista Suomessa. Sitä on käytetty jokivesien seurantaan Pohjois-Pohjanmaalla jo vuodesta 1918. (Ympäristöhallinto 2014)

2.2 Jatkuvatoiminen vedenlaadun mittaus

Ensimmäiset automaattiset vedenlaadun mittarit luotiin prosessiteollisuuden kontrollointia varten, mutta niitä otettiin käyttöön myös luonnonvesien monitoroinnissa Saksassa 1950-luvun alussa. Ne olivat patojen ja siltojen yhteyteen rakennettuja automatisoituja laboratorioita, jotka pumppasivat analysoitavan veden joesta automaattisilla pumpuilla. Ne mittasivat veden pH-arvoa, sähkönjohtokykyä ja veden lämpötilaa. Luonnonvesien monitorointijärjestelmiä otettiin käyttöön myös Yhdysvalloissa 1950-luvun puolivälissä, mutta näillä mitattiin vain lämpötilaa ja sähkönjohtokykyä. Tuolloin mittausten automatisoinnin suurimpia ongelmia olivat vielä datan tallennus ja käsittely. (Muhonen 1976)

Suomessa ensimmäinen luonnonvesien automaattinen monitorointiasema otettiin käyttöön 1974 Vesihallituksen toimesta (Muhonen 1976). Sillä seurattiin veden lämpötilaa, pH-arvoa, sähkönjohtavuutta, happipitoisuutta sekä sameutta.

Jatkuvatoiminen vedenlaadun mittaus on tullut yhä enemmän manuaalisen näytteenoton rinnalle. Jatkuvatoimisesta mittauksesta on hyötyä erityisesti nopeasti tuona aikana muuttuvan vedenlaadun seurannassa, sillä perinteisellä manuaalinäytteenotolla ei suuria nopeita vaihteluja saada havaittua (Tattari ym. 2015). Jatkuvatoimisella mittauksella kyetään saamaan lähes yhtäjaksoista dataa mitattavasta parametrista. Tästä on hyötyä erityisesti kuormitusmallien kehittämisessä (Huttula ym. 2009).

Jatkuvatoiminen mittaus toimii pääasiassa In Situ -periaatteella, eli anturit ovat jatkuvasti mitattavassa vedessä. Tässä mittaustavassa etuna laboratorioanalyysiin nähden on se, että näytteenoton ja kuljetuksen vaikutukset näytteen laatuun jäävät tuloksista pois. Toisaalta ongelmaksi muodostuu anturien likaantuminen ollessaan jatkuvasti vedessä (Tattari ym. 2015). Myös jäätyminen saattaa aiheuttaa erityisesti optisille antureille ongelmia talvisin (Tattari ym. 2015).

Jatkuvatoimisella seurannalla kyetään saamaan tarkempia tuloksia virtavesien mukanaan kuljettamista ravinnekuormista kuin manuaalisella näytteenotolla tiheämmän

näytteenottotiheyden vuoksi. Tämä korostuu erityisesti kevättulvilla, jolloin tapahtuu suurin ravinnehuuhtouma. Tällöin virtaaman ja ravinnepitoisuuksien vaihtelu on suurta, joten näytteenoton ajankohta vaikuttaa suuresti tuloksiin. Tulosten erot voivat olla moninkertaisia perinteisen näytteenoton ja automaattiseurannan välillä. (Valkama ym. 2008)

2.2.1 Vedenlaadun mittaamiseen käytetyt anturit

Nykyisin on markkinoilla huomattava määrä erilaisia vedenlaadun seurantamuuttujien määrittämiseen käytettäviä online-antureita. Tavallisimmin Suomessa käytettyjä seurantamuuttujia ja online-antureiden toimintaperiaatteita ja on nähtävissä taulukossa 2.

Taulukko 2. In Situ -antureilla mitattavia vedenlaatumuuttujia sekä niiden mittaamenetelmiä, yksiköitä ja epävarmuuksia (mukaillen Tattari ym. 2019).

Seurantamuuttuja	Mittausmenetelmä	Yksikkö	Epävarmuus	Muuta huomioitavaa
Lämpötila	Johtimen vastuksen muutos	°C	-	-
pH	Potentiometrinen	-	± 0,2 pH	Elektrodin käyttöikä tavallisesti alle vuosi
Sähkönjohtavuus	Sähkökemiallinen	mS/m tai µS/cm	± 5 %	Vaatii lämpötilakompensaaion
Saliniteetti	Sähkökemiallinen	‰ tai PSU	± 2 %	-
Happi	Optinen tai Sähkökemiallinen	mg/l	± 10 %	Lämpötila ja suolapitoisuus huomioitava
Sameus	Optinen	FNU	± 20 %	-
Kiintoaine	Optinen	mg/l	± 20 %	-
Orgaaninen hiili	Optinen	mg/l	± 15 %	Määritetään SAC ₂₅₄ parametrin avulla
COD _{Mn}	Optinen	mg/l	-	Määritetään SAC ₂₅₄ parametrin avulla
Nitraatti-typpi	Optinen	µg/l	± 15 %	Vaatii paikalliskalibroinnin
CDOM (Värillinen liuen-nut orgaaninen aines)	Optinen	m ⁻¹	-	Vaatii paikalliskalibroinnin
Ammoniumtyppi	Ioniselektiivinen elektrodi	µg/l	-	-
a-klorofylli	Fluorometrinen	µg/l	-	-

Optisilla mittauslaitteilla voidaan mitata luonnonvesistä happipitoisuutta, orgaanisen aineen määrää sekä veden väriä ja sameutta (Tattari ym. 2015). Optisia mittalaitteita voidaan myös käyttää sijaismuuttujien avulla. Tavallisesti sijaismuuttujina toimivat sameus tai SAC₂₅₄ parametri, joiden avulla voidaan välillisesti määrittää esimerkiksi kemiallista hapenkulutusta, kokonaisfosforia, kiintoainepitoisuutta tai nitraattityppeä (Tattari ym. 2015). Välillinen mittaus vaatii mitattavan muuttujan ja sijaismuuttujan välisen suhteen selvittämistä regressioanalyysillä. Kaikki optiset mittalaitteet vaativat paikalliskalibroinnin, sillä veden takaisinsironta tai UV-absorbanssi on aina riippuvainen veden ominaisuuksista (Arola 2012). Ominaisuuksiin vaikuttavat veden ominaisväri sekä partikkelien koko ja muoto (Arola 2012). Optiset anturit perustuvat joko absorbanssiin tai säteilyn takaisinsirontaan (Tattari ym. 2015).

pH-arvon mittaamiseen käytetyt anturit ovat yksinomaan lasikalvoelektrodiin perustuvia antureita, jotka mittaavat mittaus- ja vertailuelektrodin elektrodien välille syntyvää lähdejännitettä. Mittaus on sähkökemiallinen ja perustuu vetyionin reagointikyvyn muuntamiseen elektroniseksi signaaliksi. (Onkamo 2010) Veden sähkönjohtokyky- ja saliniteettianturit perustuvat resistanssin eli sähkönvastuksen mittaukseen kahden vedessä olevan elektrodin välillä (SFS-EN 27888, 1994).

Virtaamamittarit perustuvat joko doppler-ilmiön mittaamiseen tai pinnankorkeuden mittaamiseen. Doppler-ilmiö tarkoittaa liikkuvasta kohteesta takaisin heijastuvan impulssin aallonpituuden muuttumista. Pinnankorkeuden mittarit on liitetty joko mittapatoon tai virtausprofiililtaan tunnettuun uomaan. (Tattari ym. 2015)

Anturit tarvitsevat yleensä erillisen dataloggerin eli tiedonkeruulaitteen datan tallentamista ja lähettämistä varten (Arola 2012). Virtalähteenä joissakin antureissa on sisäinen akku, mutta useimmiten nämä tarvitsevat erillisen mittausasemassa sijaitsevan virtalähteen (Arola 2012). Antureilla on melko pieni virrankulutus ja tavallisesti akun varauksen ylläpitoon riittää aurinkopaneeli. Virrankulutusta voidaan myös vähentää mittausintervallia pidentämällä.

2.3 Mittauksen luotettavuuden todentaminen

2.3.1 Akkreditointi

Akkreditointi tarkoittaa prosessia, jossa valtuutettu toimielin tunnustaa organisaation pätevyyden tietyllä toimialalla (SFS-EN ISO 15189). Toimijan on täytettävä pätevyysalueen standardin vaatimukset ja kyettävä todistamaan analysoimiensa tulosten oikeellisuus, vertailukelpoisuus ja toistettavuus (FINAS 2016a).

Toimijan pätevyyden toteaa FINAS:in kokoama riippumaton asiantuntijaryhmä, jonka asiantuntemus kattaa haetun pätevyysalueen. Akkreditointi myönnetään neljäksi vuodeksi, jonka aikana tehdään määräaikaisarviointeja vuosittain. (FINAS 2016b)

Akkreditointi takaa, että sen saaneen toimijan menetelmät ovat osoitettu toimiviksi validoinnin avulla, tulosten epävarmuudet tunnetaan ja kaikki mittaukset ovat jäljitettävissä (FINAS 2016a). Toimijaa pidetään siis pätevänä akkreditoinnissa hyväksytyjen suureiden osalta ja sen määrittämiä tuloksia voidaan pitää luotattavina.

2.3.2 Validointi

Validointi eli varmistaminen tarkoittaa prosessia, jolla varmistetaan menetelmän tai laitteen soveltuvuus käyttötarkoitukseensa (Hägg 2016). Validointi perustuu objektiiviseen näyttöön siitä, että menetelmän tai laitteen käyttöä ja soveltamista koskevat vaatimukset täyttyvät (SFS-EN ISO 15189). Validoinnin vaatimukset vaihtelevat kohteen ominaisuuksien mukaan (Hägg 2016).

Validointityössä tulee selvittää ainakin mittauslaitteen tai menetelmän toimintaperiaate, kalibrointi ja muut laitteen säädöt, mittausrajat, tulosten tasoero referenssimittaukseen, tulosten toistettavuus, tärkeimmät virhelähteet, menetelmän tai laitteen soveltuvuus käyttötarkoitukseensa ja mittausepävarmuuksien selvittäminen (Hägg 2016). Validointi tulee uusina aina mittalaitteen, menetelmän, laboratorion tai menetelmän käytön laajentamisen yhteydessä (Hiltunen ym. 2011).

2.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on tuloksen vaihteluväli, jonka sisällä todellinen arvo sijaitsee luottamusvälinä ilmoitetulla todennäköisyydellä. Se koostuu mittaustuloksen oikeellisuudesta ja täsmällisyydestä. Oikeellisuus tarkoittaa mittaustulosten keskiarvon ja luotettavan referenssiarvon välistä eroa, eli käytännössä systemaattista virhettä. Tätä kutsutaan harhaksi (engl. bias) (SFS-ISO 11352). Täsmällisyys kertoo toisistaan riippumattomien erillisten mittausten välisen eroavaisuuden, eli toistotarkkuuden (Tartu university 2019).

Epävarmuus voidaan esittää absoluuttisena tai suhteellisenä arvona. Yleensä pienillä pitoisuuksilla lähellä määritysrajaa on käytännöllisempää esittää absoluuttinen arvo ja suuremmilla pitoisuuksilla suhteellinen arvo (Magnusson ym. 2017, SFS-ISO 11352). Tavallisesti myös pH-määritysten epävarmuudet esitetään absoluuttisena arvona.

Tulosten epävarmuus on merkittävä tekijä niihin perustuvan päätöksenteon kannalta. Tulosten tulkinnassa epävarmuus on myös tärkeä tietää todellisen pitoisuuden arvioinnissa erityisesti raja-arvojen läheisyydessä. Epävarmuus on myös olennainen tieto eri toimijoiden määrittämien tulosten vertailukelpoisuuden arvioinnissa. (Näykki ym. 2013)

2.4.1 Epävarmuuden laskenta

Epävarmuuksien laskenta perustuu tässä työssä ympäristölaboratorioille mittausepävarmuuksien laskentaa varten luotuun Nordtest TR 537 -raporttiin, sekä standardiin SFS-ISO 11352. Laskentaan käytetään kyseiseen raporttiin perustuvaa ja Suomen ympäristökeskuksen kehittämää MUKit-laskentaohjelmistoa.

Epävarmuus esitetään yleensä joko standardiepävarmuutena (kattavuuskerroin $k=1$) tai laajennettuna epävarmuutena (kattavuuskerroin $k=2$). Standardiepävarmuus kattaa normaalijakaumasta 68 % luottamusvälin ja laajennettu mittausepävarmuus 95 % luottamusvälin (Hiltunen ym. 2011). Luottamusväli tarkoittaa mitatun tuloksen oikeellisuuden todennäköisyyttä. Esimerkiksi 95 % luottamusvälillä korkeintaan 5 % tuloksista saa olla epävarmuusrajan ulkopuolella.

Laboratorion sisäisen uusittavuuden epävarmuus $u(R_w)$ lasketaan rutiininäytteiden ja niiden rinnakkaisnäytteiden avulla yhtälöllä (1):

$$u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2}, \quad (1)$$

missä S_{Rw} = Laboratorion sisäinen uusittavuus. Mittaustulosten täsmällisyys muuttuvissa olosuhteissa pitkällä aikavälillä, mutta samassa laboratoriossa (Hiltunen ym. 2011). Ilmoitetaan standardijakaumana. Luotettavaan laskentaan tarvitaan vähintään kahdeksan mittausta (SFS-ISO 11352).
 S_r = Toistettavuus, eli rinnakkaisten mittaustulosten välinen täsmällisyys lyhyellä aikavälillä, samoissa olosuhteissa ja samalla analysoijalla (Hiltunen ym. 2011). Testataan useiden rinnakkaismääritysten avulla eri pitoisuusalueilla.

Mittauksen systemaattinen epävarmuus, eli harha $u(bias)$ lasketaan referenssinäytteiden avulla yhtälöllä (2):

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}, \quad (2)$$

missä $u(Cref)$ = Referenssinäytteen standardiepävarmuus
 RMS_{bias} = Harhan yksittäisten arvojen neliöllinen keskiarvo. Lasketaan yhtälöllä (3):

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (Bias_i)^2}{n_{CRM}}}, \quad (3)$$

missä $bias$ = Yksittäisen mittaustuloksen ja sen referenssiarvon erotus
 n_{CRM} = Referenssinäytteiden lukumäärä

Yhdistetty standardiepävarmuus u_c lasketaan laboratorion sisäisen uusittavuuden ja harhan avulla yhtälöllä (4):

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2} \quad (4)$$

Laajennettu epävarmuus U lasketaan kertomalla yhdistetty standardiepävarmuus kahdella yhtälön (5) mukaisesti. Tällöin mittausepävarmuus täyttää 95% luottamusvälin normaalijakaumasta.

$$U = 2 * u_c \quad (5)$$

2.4.2 Näytteenoton epävarmuus

Näytteenotossa näytteenottopaikan valinnalla voi olla paljon merkitystä näytteen tulokseen. Esimerkiksi veden epähomogeenisuus vaikuttaa myös tulokseen (Tattari 2015). Näytteen tulisi olla aina kyseistä vesistöä tai aluetta edustava, eli näyte tulisi ottaa keskeltä uomaa ja riittävän kaukaa häiritsevistä pinnoista. Epävarmuuteen vaikuttaa usein suuresti myös näytteenottosyvyys, sillä seisovissa vesissä vesi voi olla voimakkaasti kerrostunutta (Arola 2012).

Automaattista mittausta koskevat samankaltaiset vaatimukset kuin manuaalista näytteenottoa, mutta lisäksi on huomioitava mittaukseen liittyviä asioita. Asennuskohdassa tulisi olla mahdollisimman tasainen ja esteetön pohja ja mahdollisimman tasainen virtaus (Arola 2012). Vertailunäytteessä on kiinnitettävä erityisesti huomiota siihen, että näyte edustaa ”samaa vettä” kuin anturin mittaama vesi.

Näytteenoton epävarmuus vaihtelee paljon riippuen parametrasta. Esimerkiksi sähkönjohtokyvyn ja pH-arvon kohdalla näytteenoton epävarmuus on tavallisesti melko pieni (Ojanen-Saloranta 2016, Näykki ja Sarkkinen. 2018). Metallien kohdalla näytteenoton epävarmuus on tavallisesti taas suuri erityisesti pienillä pitoisuuksilla. Näytteenoton epävarmuus vaihtelee suuresti parametrasta ja pitoisuudesta riippuen lähes olemattomasta aina noin 85 % asti (Botta ym. 2012).

Kokonaisepävarmuus U_{total} voidaan laskea kaavalla (6), joka huomioi analyysin ja näytteenoton epävarmuudet (Cotman ja Pintar 2013).

$$U_{total} = \sqrt{U_s^2 + U_a^2}, \quad (6)$$

missä U_s = Näytteenoton epävarmuus

U_a = Analyysin epävarmuus

Tässä työssä käytetyt näytteenoton epävarmuudet on esitelty lähteineen taulukossa 3.

Taulukko 3. Työssä käytetyt näytteenoton epävarmuudet ja niiden lähteet.

Seurantamuuttuja	Näytteenoton epävarmuus (k=1)	Lähde
pH	0,07	Ojanen-Saloranta 2016
Sähkönjohtavuus	1 % / 0,8 %	Näykki ja Sarkkinen 2018
COD	9 %	Ojanen-Saloranta 2016

2.4.3 Laboratorion epävarmuus

Näytteiden analysointiin sisältyy aina epävarmuutta. Epävarmuus koostuu kaikista niistä määrittelyyn liittyvistä osatekijöistä, joilla on vaikutusta saatuun mittaustulokseen. Epävarmuuden osatekijöitä ovat muun muassa näytteen käsittely, mittalaitteen resoluutio, kalibroinnin epävarmuus ja toistettavuus. (Magnusson ym. 2012)

Suomen ympäristökeskuksen laboratorion ilmoittamat analysoinnin laajennetut epävarmuudet näkyvät taulukossa 4 (Sarkkinen 2019). Laboratorio ilmoitti laajennetut epävarmuudet, joista laskettiin standardiepävarmuudet yhtälön 5 mukaisesti. Suomen ympäristökeskuksen laboratorio on FINAS -akkreditoitu testauslaboratorio T003.

Taulukko 4. Suomen ympäristökeskuksen laboratorion epävarmuudet työssä käytetyille parametreille ja niiden menetelmien standardit.

Seurantamuuttuja	Menetelmä-standardi	Laajennettu epävarmuus (k=2)	Standardi-epävarmuus (k=1)
pH	SFS 3021:1979	0,1 pH	0,05 pH
Sähkönjohtavuus	SFS-EN 27888:1994	5 %	2,5 %
COD _{Mn}	SFS 3036	10 %	5 %

2.5 Kalibrointi

Kalibrointi tarkoittaa mittalaitteen tuloksen vertaamista johonkin tunnetun ja jäljitettävissä olevaan mittanormaaliin (FINAS 2016c). Kalibrointi sisältää aina epävarmuutta sekä mittanormaalin että laitteen virityksen osalta.

Kalibrointi tarkoittaa konkreettisesti anturisignaalin muuttamista esittämään mitattavaa suuretta. Tämä tapahtuu asettamalla mittanormaalin antamat tulokset vastaamaan mittanormaalin lukemaa ja luomalla erisuuruisten mittanormaalien avulla kalibrointiyhtälö (Hiltunen ym. 2011). Tähän tarvitaan vähintään kaksi eri alueiden mittasuuretta.

Optiset mittalaitteet vaativat paikkakohtaisen kalibroinnin tunnettua pitoisuutta vasten, sillä vedessä olevien partikkelien koko, muoto ja koostumus vaihtelevat maaperän ja alueen maankäytön mukaan (Downing 2006). Optisille laitteille kalibrointi tehdään luomalla lineaarinen kalibrointisuora laboratoriotuloksia vasten sekä lasketaan yhtälön korrelaatiokerroin (Tattari 2015). Kalibroinnin pysyvyyttä tarkastellaan uusilla laboratorionäytteillä tai nollapistekalibroinnilla (Tattari 2015).

2.6 Aikaisemmat tutkimukset

Tässä työssä käytettyjen online-antureiden mittausepävarmuuksia on selvitetty eri menetelmin ainakin kolmessa aikaisemmassa tutkimuksessa Suomessa: Enwamme-hankkeessa, VTT:n tutkimuksessa ja online-antureiden validointityössä (Näykki ja Sarkkinen 2018, Ojanen-Saloranta 2016, Kovalainen 2018).

Enwamme-hankkeessa arvioitiin online-antureiden epävarmuuksia, tutkittiin online- ja laboratoriomittausten yhtenevyyttä sekä selvitettiin näytteenoton epävarmuuksia. Hanke toteutettiin terästeollisuuden vedessä, kaivoksen vedessä ja turvetuotannon vedessä. Mittausepävarmuudet arvioitiin MUKit-ohjelmalla määrittämällä uusittavuus arviointikohteen vedestä ja mittauksen harha toistomittauksilla standardiliuoksessa. Arvoidut mittausepävarmuudet on esitetty taulukossa 5. Online- ja laboratoriotulosten yhtenevyyttä arvioitiin kahdella muutaman tunnin mittaisella mittauskampanjalla kussakin mittauspaikassa. Mittausmenetelmien väliset tulokset olivat yhteneviä terästeollisuuden vedessä. Kaivoksen vesissä esiintyi merkittävää eroa tutkimuksessa

lasketuilla epävarmuuksilla 95 % luottamustasolla. Turvesuon mittauspisteellä online pH-mittauksen epävarmuutta ei arvioitu suurin poikkeama oli 0,4 pH-yksikköä. (Näykki ja Sarkkinen 2018)

VTT:n tutkimuksessa ”Veden laadun jatkuvatoimisen mittaamisen ja manuaalisen näytteenoton kokonaisepävarmuudet” arvioitiin online-antureiden mittausepävarmuuksia ja näytteenoton epävarmuuksia. Online-antureiden mittausepävarmuudet arvioitiin valmistajan ilmoittamien spesifikaatioiden ja toistettavuuskokeiden avulla. Tutkimuksessa määritetyt epävarmuudet on esitetty taulukossa 5. Laboratoriotulosten ja online-mittaustulosten yhtenevyyttä määritellyllä epävarmuudella arvioitiin tutkimuksessa pH-arvon osalta. Näytepareja kerättiin 50 kappaletta vuoden mittaisen jakson aikana. Tulokset olivat osin yhtenevät epävarmuudet huomioiden. (Ojanen-Saloranta 2016)

Online pH-mittauksen epävarmuuksia on tutkittu myös EHP Environment Oy:lle tehdyssä pH-antureiden validointiin tarkoitettussa opinnäytetyössä ”Online pH-mittausten validointi”. Työssä arvioitiin tässä työssä käytettävien Ponsel ja MJK pH-antureiden mittausepävarmuuksia. Epävarmuuksien määrittäminen tapahtui standardissa SFS-EN 17075 esitetyn laboratorio-olosuhteissa tapahtuvan suorituskykytestin mukaisesti. Työssä määritetyt mittausepävarmuudet on esitetty taulukossa 5. (Kovalainen 2018)

Taulukko 5. Aikaisempia tutkimuksia ja niissä esiintyviä epävarmuuksia.

Seuranta- muuttuja	Anturi	Pitoisuus	Laajennettu epävarmuus	Vesiprofiili	Tutkimus
pH	Ponsel PPRHB	6 - 9 pH	0,3 pH	Kaivosvesi	Näykki ja Sarkkinen 2018
pH	Ponsel PPRHB	7 - 9 pH	0,3 pH	Terästeollisuus	Näykki ja Sarkkinen 2018
pH	Ponsel PPRHB		0,3 pH		Ojanen-Saloranta 2016
pH	Ponsel PPRHB		0,34 pH		Kovalainen 2018
pH	MJK pHix		0,26 pH		Kovalainen 2018
Sähkön- johtavuus	Ponsel PC4EB	1000 - 3000 µS/cm	4 %	Kaivosvesi	Näykki ja Sarkkinen 2018
Sähkön- johtavuus	Ponsel PC4EB	200 - 1000 µS/cm	6 %	Terästeollisuus	Näykki ja Sarkkinen 2018
COD _{Mn}	Trios ProPS		14 %		Ojanen-Saloranta 2016

3 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työn tarkoituksena oli selvittää mittausepävarmuudet online-antureille pH-arvon, sähkönjohtokyvyn ja kemiallisen hapenkulutuksen osalta kolmessa eri mittauspisteessä. Lisäksi oli tarkoitus saada tietoa antureiden likaantumisen sekä kalibrointimuutosten vaikutuksista mittaustuloksiin.

Tutkimuksessa käytettiin kolmea EHP Environment Oy:n kokoonpanemaa mittausasemaa. Mittausasemat sisälsivät MJK:n valmistaman pH-anturin, Ponsel pH-anturin, Ponsel sähkönjohtavuusanturin sekä yksi kolmesta mitta-asemasta sisälsi myös kemiallisen hapenkulutuksen määrittämiseen käytetyn Trios Lisa optisen mittalaitteen. Työssä online-anturit sijoitettiin kolmeen eri mittauspaikkaan, jotka edustivat luonnonvettä, turvetuotannon vettä sekä kaivosvettä. Koejakso toteutettiin ajalla 22.4.2019-10.10.2019. Online-antureiden mittausdataa kerättiin koko mittausjakson ajan. Lisäksi jakson aikana kerättiin viikoittain 1-2 vesinäytettä kustakin vesipisteestä laboratorioon analysoitavaksi.

Epävarmuudet määritettiin vertailemalla noin puolen vuoden ajanjaksolla kerättyjä näytepareja standardin SFS-ISO 11352 mukaisesti. Näytepareista toinen arvo otettiin online-mittauksen tuloksena samalta ajanhetkeltä akkreditoituneen laboratorion tekemän määrittelyn kanssa. Referenssinäytteitä kerättiin analysoitavaksi vähintään 24 kappaletta standardin SFS-EN 17075:2018 mukaisesti.

3.1 Laitteisto

Mittausasema koostui akusta, aurinkopaneelist, jännitteensäätimestä, dataloggerista, antennista sekä mittausantureista. Yhdessä asemassa oli myös magneettiventtiili optisten mittalaitteiden puhdistukseen käytettävän paineilman ohjaukseen.

Asemat toimivat pääasiassa aurinkokennon tuottamalla energialla. Yksi asemista oli myös kytketty verkkovirtaan. Mittausasema voi sisältää usean erityyppisen anturin. Kaikki anturit toimivat In situ-periaatteella ja mittaustulokset lähetetään automaattisesti asemista reaaliaikaisesti matkapuhelinverkon avulla EHP-Data pilvipalveluun. Eri asemien anturit on kuvattu tarkemmin asemien esittelyjen yhteydessä.

3.1.1 Pilvipalvelu EHP-Data

Dataloggeri lähettää mittausdatan mittausasemalta pilvipalvelimelle, josta dataa voi seurata internetin välityksellä. Pilvipalvelu sisältää datankäsittelymahdollisuuksia antureiden kalibrointeja varten. Palvelun avulla voidaan mittausdatasta muodostaa kuvaajia halutuilla parametreilla ja ajanjaksoilla. Palvelu sisältää myös muutamia julkisesti näkyviä asemia.

3.1.2 Dataloggeri

Dataloggeri on tiedonkeruulaite, joka vastaanottaa antureiden lähettämää dataa. Se tallentaa datan ja ajanhetken muistiin analogisessa tai digitaalisessa muodossa. Jotkin dataloggerit voivat olla ohjelmoitavissa datan käsittelyä varten. Myös tiedon lähetys loggerilta esimerkiksi pilvipalvelimelle on usein mahdollista. (Sagarkumar ym. 2011)

Tässä työssä käytetyt asemat sisältävät EHP-DL12+ dataloggerin. Se on kehitetty kestämaan vaihtelevia sääoloja. Loggeri sisältää kuusi ohjelmoitavaa digitaalista/analogista mittauskanavaa, joista kahta voidaan käyttää I/O-kanavana. Loggeri voidaan ohjelmoida joko USB-kaapelilla tai OTA-etäyhteyden kautta. Jokainen dataloggeri ohjelmoidaan laitekohtaisesta datapalvelussa käytettävän numeron, käytettyjen kanavien, lähetys- ja mittausvälin ja muiden tarpeellisten parametrien mukaan. Ohjelmoitavissa ovat myös datan keskiarvolaskenta, maksimi- ja minimiarvot ja hälytysarvot. Lähetys datapalvelulle tapahtuu GPRS-, 2G- tai 3G-yhteyden avulla. (EHP-DL12+)

3.1.3 Ponsel C4E

Ponsel C4E mittaa veden sähkönjohtokykyä tai suolapitoisuutta sekä veden lämpötilaa. Anturi sisältää kaksi grafiittista primäärielektrodia ja kaksi platinaista sekundäärielektrodia. Sähkönjohtokyky mitataan primäärielektrodien välisen resistanssin perusteella. Sekundäärielektrodit säätelevät primäärielektrodien välistä jännitettä likaantumisen aiheuttaman virheen kompensoimiseksi.

Anturi sisältää myös lämpöanturin veden lämpötilan mittaamista varten sekä sisäisen mikropiirin lämpötilakompensointia varten. Tiedonsiirto dataloggerille tapahtuu Modbus RS-485 väylätekniikalla. Lisää teknisiä tietoja on esitetty liitteessä 1.

3.1.4 Ponsel PPHRB

Ponsel PPHRB on anturi, joka mittaa pH-arvoa, Redox-potentiaalia eli pelkistymisherkkyyttä ja lämpötilaa. pH-mittaukseen käytettävä elektrodi on ioniselektiivisistä lasista valmistettu lasilamppuelektrodi. Referenssielektrodi on hopea/hopeakloridielektrodi, joka on upotettu geelimäiseen KCl-elektrolyyttiliuokseen. Ponsel PPHRB sisältää myös lämpötila-anturin. Mittalaitteessa on sisäinen mikropiiri lämpötilakompensointia, kalibrointia ja signaalin muokkausta varten. Tiedonsiirto anturin ja dataloggerin välillä toimii Modbus RS-485 väylätekniikalla. Lisää teknisiä tietoja anturista on nähtävissä liitteessä 2.

3.1.5 MJK pHix Compact

MJK pHix Compact on litteään lasikalvoon perustuva pH-anturi. Anturi perustuu samaan tekniikkaan kuin Ponsel-anturi, mutta lasilampun sijaan anturissa on litteä ioniselektiivinen lasipinta mittauselektrodin alla. Anturi on mahdollista kalibroida joko valitsimiensa avulla tai virtaviestin muutosyhtälöllä. Anturi sisältää myös lämpöanturin sekä mikropiirin lämpötilakompensointia ja kalibrointia varten. Tiedonsiirto dataloggerille tapahtuu virtaviestinä. Lisää teknisiä tietoja ja ominaisuuksia on nähtävissä liitteessä 3.

3.1.6 TriOS LISA 317C

TriOS LISA 317C -mittalaite perustuu aallonpituudeltaan 254 nm ja 530 nm taajuaisen sähkömagneettisen spektrin vaimenemisen, eli absorbanssin määrittämiseen säteilyn kulkiessa näytteen läpi. Laite mittaa SAC_{254} (engl. spectral absorption coefficient) parametria, eli aallonpituudeltaan 254 nanometrin sähkömagneettisen spektrin absorboitumista kulkiessaan mittalaitteen linssien välissä olevan mitattavan veden läpi. Laite käyttää myös 530 nm sähkömagneettista taajuutta sameuden aiheuttaman virheen kompensointiin. Laitetta on saatavissa eri pituisilla linssiväleillä eri pitoisuusalueita varten. Laitteessa on sisäinen muistillinen dataloggeri. Tiedonsiirto tapahtuu analogisesti virtaviestinä tai Modbus-väylätekniikalla. Anturin muut mahdolliset SAC_{254} -arvon avulla välillisesti mitattavat parametrit ovat kemiallinen hapenkulutus, biologinen hapenkulutus ja orgaaninen kokonaishiili. Lisää teknisiä tietoja on esitetty liitteessä 4.

Anturi vaatii paineilmaa linssien puhdistusta varten. Paineilma ja sen ohjaus vaativat erillisen laitteen. Tässä työssä se toteutettiin magneettiventtiilillä ohjatulla venttiilillä ja paineilmapullolla. Venttiiliä ohjattiin EHP-DL12+ dataloggerin avulla.

Tässä työssä käytetyn anturi linssiväli on 10 mm. Se sopii vaihteluvälille 0,5-150 SAC₂₅₄.

3.2 Mittauspaikat

Antureiden mittauspaikat valittiin edustamaan kolmea eri vesimatriisia, jotta saataisiin selvitettyä myös mahdollinen vesimatriisin vaikutus mittaustulokseen. Vesimatriisit edustivat luonnonvettä, turvetuotannon vettä ja kaivosvettä. Anturit pyrittiin sijoittamaan olemassa oleviin mittauspisteisiin tai mittauskaivoihin. Samalla kyettiin osittain hyödyntämään olemassa olevia mittausasemia ja antureita. Asemat ovat toimineet ennen tätä työtä ympäristölupien seuranta-asemina.

3.2.1 Luonnonoja

Luonnonojan mittauspiste on toiminut kaivoksen alapuolisena, ympäristöluvan mukaisena tarkkailupisteenä mahdollisten vuotovesien seuranta varten. Paikalla sijaitsee olemassa oleva mittausasema, johon lisättiin MJK pH-anturi tätä työtä varten. Lisäksi paikalle pystytettiin toinen mittausasema vedenpinnan korkeusanturia varten. Aseman anturit ja niiden tiedot löytyvät taulukosta 6. Antureiden mittausväli asemalla oli 15 minuuttia. Anturit sijaitsivat kuvassa 1 näkyvässä kellukkeessa, joka oli ankkuroitu keskelle uomaa. Ne mittasivat noin 10 cm syvyydeltä pinnan alta. Mittauspiste edusti vesiprofiililtaan luonnonvettä. Mittapisteeltä kerättiin referenssinäytteitä keväällä kaksi kertaa viikossa ja muuna aikana kerran viikossa.

Taulukko 6. Luonnonveden mittauspisteen antureiden tietoja.

Seurantamuuttuja	Merkki	Malli
pH	Ponsel	SN-PPHRB
pH	MJK	pHix compact 203107
Sähkönjohtokyky	Ponsel	SN-PC4EB



Kuva 1. Luonnonojan mittausasemat ja anturin sisältävä kelluke.

3.2.2 Kaivoksen vesivarastoallas

Kaivoksen vesivarastoaltaan mittausasema on toiminut kaivoksen ympäristöluvan mukaisena tarkkailupisteenä ennen tätä hanketta, joten olemassa olevaan asemaan asennettiin lisää antureita työtä varten. Aseman anturit sijaitsevat kellukkeessa vesivarastoaltaalta poistuvan veden pumppauskaivossa kuvan 2 mukaisesti. Antureiden tarkemmat tiedot löytyvät taulukosta 7. Anturit mittaavat noin 10 cm syvyydestä 10 minuutin väliajoin. Vesivarastoallas sisältää kaivoksen pintavedet. Pumppaus kaivoksen alueelta ulos tai prosessikäyttöön tapahtuu tässä kaivossa. Mittapisteeltä kerättiin referenssinäytteitä keväällä kaksi kertaa viikossa ja muuna aikana kerran viikossa.

Taulukko 7. Vesivarastoaltaan mittauspisteen antureiden tietoja.

Seurantamuuttuja	Merkki	Malli
pH	Ponsel	SN-PPHRB
pH	MJK	pHix compact 203107
Sähkönjohtokyky	Ponsel	SN-PC4EB



Kuva 2. Kaivoksen vesivarastoaltaan pumppauskaivo ja antureiden sijainti kellukkeessa.

3.2.3 Turvetuotannon purku-uoma

Mittapiste sijaitsi turvetuotantoalueen purku-uomassa olevassa mittauskaivossa. Se on toiminut turvesuon seurantapisteenä. Mittauskaivo sisälsi V-padon ja paineanturin virtaaman määrittystä varten sekä tässä työssä tarkasteltavat anturit. Lisää tietoja antureista on esitetty taulukossa 8. Antureiden mittausintervalli on 15 minuuttia. Anturit sijaitsevat rei'itetyissä alaslaskuputkissa kaivon reunoilla kuvan 3 mukaisesti. Mittauspisteeseen johdetaan turvetuotantoalueen valumavesiä ja piste toimii samalla kuormituksen tarkkailupisteenä. Referenssinäytteitä mittauspisteeltä kerättiin kaksi kertaa viikossa.

Taulukko 8. Turvesuon mittakaivon antureiden tietoja.

Seurantamuuttuja	Merkki	Malli
pH	Ponsel	SN-PPHRB
pH	MJK	pHix compact 203107
Sähkönjohtokyky	Ponsel	SN-PC4EB
SAC ₂₅₄	Trios	Lisa 317C



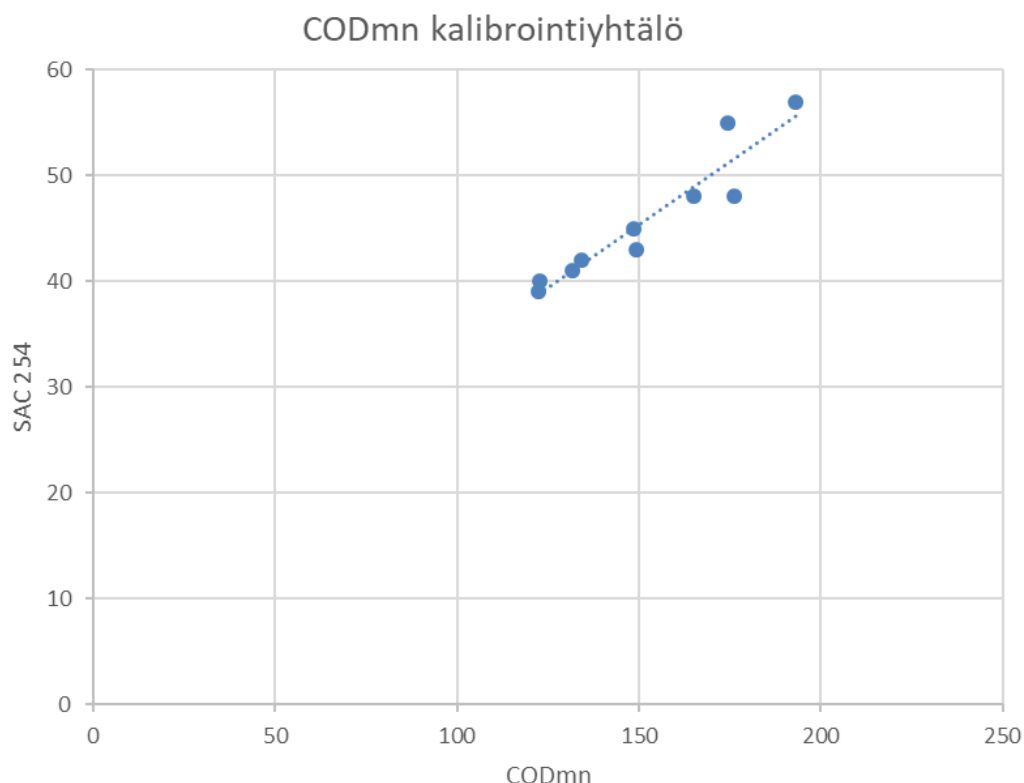
Kuva 3. Turvesuon mittakaivo ja antureiden alaslaskuputket.

3.3 Laitteistojen kalibroinnit

Antureiden kalibrointien pysyvyys tarkistettiin keskimäärin kuukausittain standardiliuosten avulla. Tarvittaessa anturit kalibroitiin. Kesäkuusta alkaen ryhdyttiin tarkistamaan anturien lukema standardiliuoksissa myös ennen antureiden puhdistamista. Tällä tavalla saatiin tietoa myös anturin likaantumisen vaikutuksista tuloksiin.

pH-anturit kalibroitiin kaksipisteisesti puskuriliuosten avulla. Happaman puolella olevissa vesissä käytettiin 4 ja 7 pH-arvon liuoksia ja emäksisissä vesissä 7 ja 10 pH-arvon liuoksia. Sähkönjohtokykyä mittaavat anturit kalibroitiin yksipisteisesti tunnetuilla referenssiliuoksilla veden sähkönjohtavuusalueen mukaan. Alhaisemmin sähköä johtavissa vesissä käytettiin 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liuosta ja vahvemmin johtavissa 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liuosta. Myös asteikon nollapiste tarkistettiin akkuvedellä anturin oikeanlaisen toiminnan varmistamiseksi. Kalibrointiliuosten eränumerot ja muita tietoja on nähtävissä liitteessä 6. Kalibrointien onnistumista ei tarkistettu jälkikäteen standardiliuoksilla.

Optinen SAC₂₅₄-parametria mittaava anturi kalibroitiin määrittämään COD_{Mn}-arvoa luomalla lineaarinen kalibrointiyhtälö tunnettuihin näytteisiin. Luotu yhtälö on nähtävissä kuvassa 4. Yhtälö luotiin vertaamalla mitattua arvoa laboratorion määrittämään hapenkulutukseen. Kalibrointisuoran määrittämisestä poistettiin seitsemäs laboratorionäyte anturin likaisuuden vuoksi ja sen tilalle otettiin yhdestoista laboratorionäyte. Anturin puhdistusväli ei tuolloin ollut tarpeeksi tiheä ja mittauslukema ajautui puhdistusten välillä poistetun näytteen kohdalla.



Kuva 4. Kemiallisen hapenkulutuksen kalibrointiyhtälö.

3.4 Referenssinäytteet

Referenssinäytteitä kerättiin 24.4.-8.10.2019 välisenä aikana. Näytteitä otettiin turvetuotannon purku-uomasta 41 kappaletta ja muista mittauspisteistä 29 kappaletta. Näytteet toimitettiin viilennetyssä kylmälaukussa Suomen ympäristökeskuksen laboratorioon Ouluun, jossa niistä analysoitiin pH ja sähkönjohtavuus sekä turvesuon näytteistä myös COD_{Mn}. Näytteet otettiin turvesuolla pullonoutimella kaivon keskeltä noin 5 cm syvyydestä, luonnonojassa pullonoutimella kellukkeen kohdalla virtauksen yläpuolelta noin 5 cm syvyydeltä sekä vesivarastoaltaalta kaivon keskeltä Limnos-näytteenottimella keskeltä kaivoa noin 20 cm syvyydeltä.

3.5 Mittaustulosten käsittely

Referenssinäytteiden analyysien ja näytteenottojen epävarmuudet laskettiin yhtälön (6) avulla. Epävarmuudet on koottu taulukkoon 9, jossa nähtävissä olevat näytteenoton epävarmuudet ovat peräisin taulukosta 3.

Taulukko 9. Yhdistetyt referenssinäytteiden mittausepävarmuudet.

Seurantamuuttuja	Analyysin epävarmuus (k=1)	Näytteenoton epävarmuus (k=1)	Yhdistetty standardiepävarmuus (k=1)	Laajennettu epävarmuus (k=2)
pH	0,05 pH	0,07 pH	0,09 pH	0,2 pH
Sähkönjohtavuus	2,5 %	1 %	2,7 %	6 %
CODMn	5 %	9 %	10,3 %	21 %

Jokaisen anturin mittausepävarmuudet laskettiin käyttäen laboratorion määrittämiä näytteitä referenssiarvoina. Referenssiarvoja vastaava online-mittausarvo poimittiin automaattisen mittauksen datasta ajankohdaltaan lähimpänä arvona ja syötettiin Mukit-ohjelmaan sertifioituna referenssimateriaalina. Ohjelmalla laskettiin myös laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ anturikohtaisesti kymmenen näytesarjan avulla. Näytesarjat sisälsivät kahdeksan kappaletta mittauksia mittauspisteen vedestä minuutin mittausväleillä. Uusittavuuden näytesarjat kerättiin eri päiviltä 5.9.2019-20.9.2019 väliseltä ajalta.

Referenssin epävarmuudesta aiheutuvaa online-epävarmuutta on tässä työssä pyritty minimoimaan määrittämällä referenssin epävarmuus laskentaohjelmaan nolaksi, sillä laboratorioanalyysit ja näytteenotto tyypillisesti sisältävät huomattavasti enemmän epävarmuutta kuin laskentaan tarkoitettu sertifioitu referenssimateriaali. Lisäksi laboratoriotulokset on ilmoitettu pyöristettynä, joka osaltaan kasvattaa mittaustulosten poikkeamaa ideaalisessa tapauksessa. Tällä menetelmällä pyritään saamaa tulos varsinaisen laitteiston epävarmuudesta ilman referenssin tuomaa lisävirhettä.

Kalibrointikäyntien tarkistuksista luotiin kuvaajat, jotka kertovat likaantumisen ja kalibroinnin ajautumisen vaikutuksista sekä ilmaisevat puhdistus- ja kalibrointiajankohdat. Antureiden vertailupareille laskettiin myös poikkeamien keskiarvo

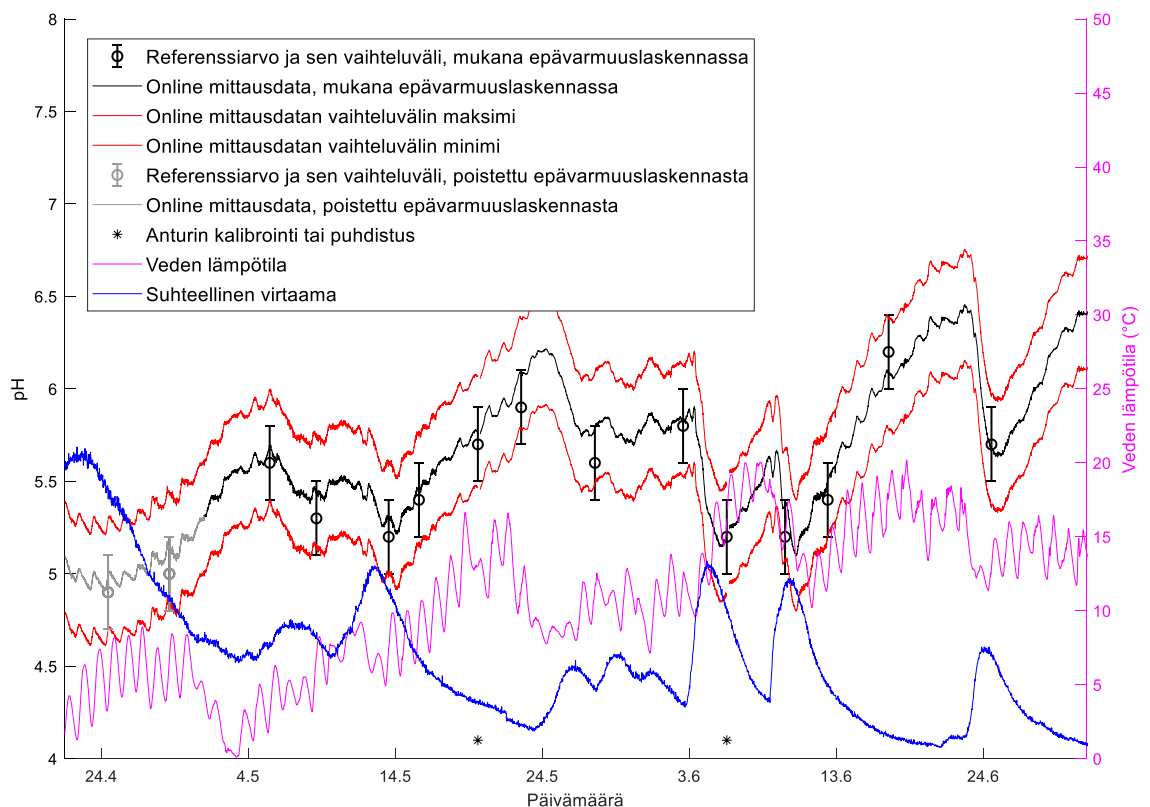
eli keskipoikkeama. Keskipoikkeaman laskentaan huomioitiin ainoastaan epävarmuuden laskennassa mukana olleet vertailuparit.

3.6 Kuvaajien tulkinta

Kuvaajista voitiin tehdä kokonaisarvio datojen yhtenevyyksiä mittausajanjaksolta ja mahdollisia syitä kuvaajissa esiintyville poikkeamille. Lisäksi luottamusvälin toteutumista arvioitiin kuvaajien avulla.

3.6.1 Epävarmuudet

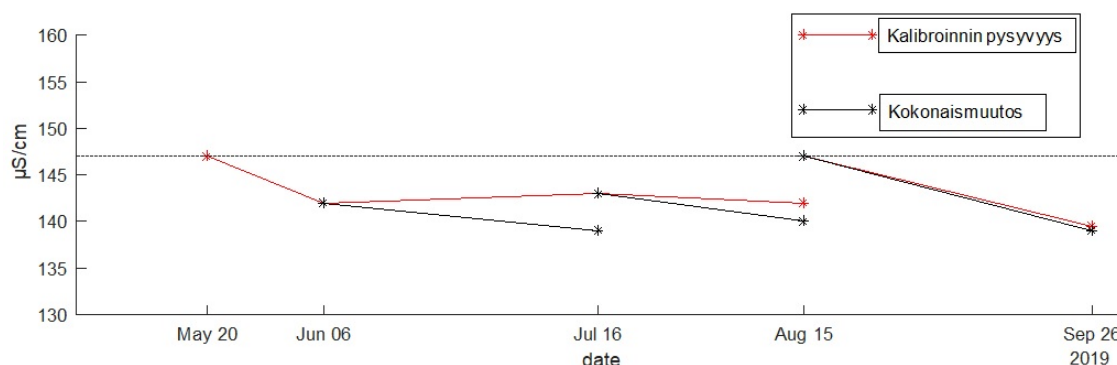
Anturikohtaisista tuloksista luotiin kuvan 5 kaltaiset kuvaajat. Kuvaajista selviää referenssinäytteet ja niiden laajennetun epävarmuuden vaihteluväli. Kuvaajista selviää myös online-mittausdata ja sen laajennetun epävarmuuden vaihteluväli sekä veden lämpötila, puhdistus tai kalibrointiajankohdat ja suhteellinen virtaama. Kuvaajiin on eritelty epävarmuuden määrittämisestä poistettu data harmaalla värillä. Referenssinäytteiden epävarmuus sisältää näytteenoton epävarmuudet taulukon 9 mukaisesti. Online-dataa poistettiin kuvaajista kalibrointien ajalta. Muulle poistetulle datalle (harmaa väri) on ilmoitettu syy anturikohtaisesti.



Kuva 5. Esimerkkikuvaaja mittauspisteiden datan esittämisestä ja merkkien selitteet.

3.6.2 Kalibroinnit

Anturit kalibroitiin puskuriliuoksissa keskimäärin kuukausittain mittaustuloksen aikana. Kalibroinneista piirrettiin anturikohtaiset kuvan 6 mukaiset kuvaajat. Kesäkuusta eteenpäin kuvaajiin piirrettiin mittaustulos puskuriliuoksessa myös likaantuneina, joka mahdollisti tiedon saamisen myös likaantumisen vaikutuksesta mittaustulokseen. Likaantumisen sisältävät mittaustulokset on esitetty kuvaajissa mustilla viivoilla. Mustien viivojen katkeamispisteissä anturit on puhdistettu. Likaantumisen vaikutus mittaustulokseen on nähtävissä likaisen ja puhtaan tuloksen erotuksena. Punaisella viivalla piirretyt viivat kuvaavat kalibroinnin pysyvyyttä. Näiden arvot on todennettu antureiden puhdistamisen jälkeen. Anturit on kalibroitu punaisen viivan katkeamispisteissä. Kuvaajissa näkyvät myös kalibroitiliuoksen pitoisuus vaakakselina ja kalibroitipäivämäärät.



Kuva 6. Esimerkkikuvaaja likaantumisen ja kalibroinnin pysyvyyden vaikutuksista anturin lukemaan kalibroitiliuoksissa.

4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

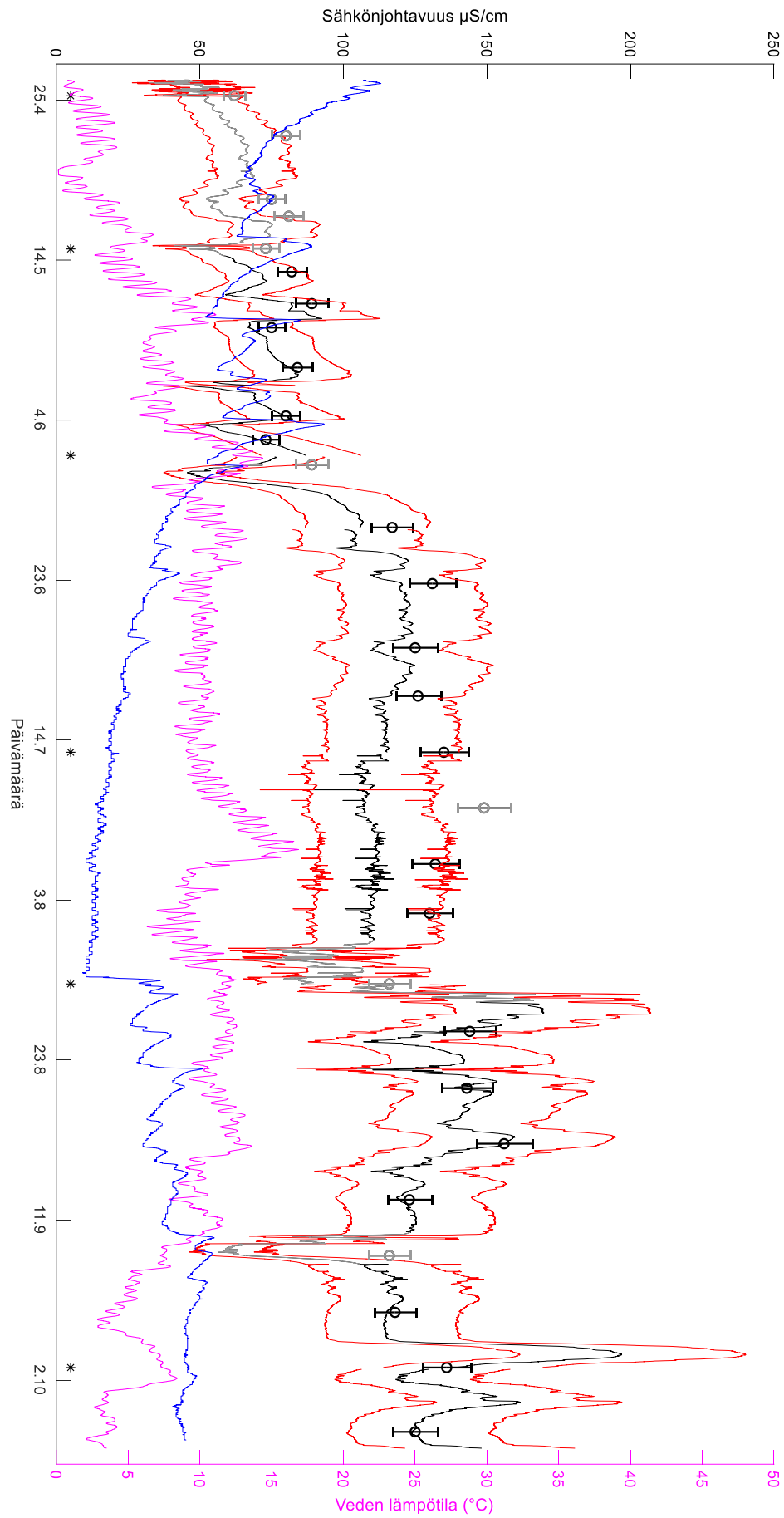
4.1 Luonnonoja sähköjohtokyky

Luonnonojan sähköjohtavuus osoittautui melko suureksi. Sähköjohtavuus kasvoi mittauspisteellä syksyä kohti. Sähköjohtokykyanturin dataa luonnonojan mittauspaikalla poistettiin laskennasta 14.5.2019 asti merkittävän mittausten tasoeron vuoksi. Näyte päivältä 9.6.2019 jätettiin pois laskennasta näytepullossa havaittujen partikkeleiden vuoksi. Online-data ajanjaksoilla 22.7., 8.8.-15.8. ja 13.9.2019-17.9.2019 poistettiin laskennasta voimakkaina tasonmuutoksina näkyvien anturin toimintahäiriöiden takia. Laskennassa oli mukana yhteensä 20 mittausparia. Taulukossa 10 esitetty epävarmuudelle laskettu arvo oli melko suuri laskennan suorittamisesta rajoitetulta ajalta. Kokonaisuudessaan laskentatulokset ja vertailuparit ovat nähtävissä liitteessä 6.

Taulukko 10. Luonnonojan sähköjohtokykyanturin lasketut mittausepävarmuudet.

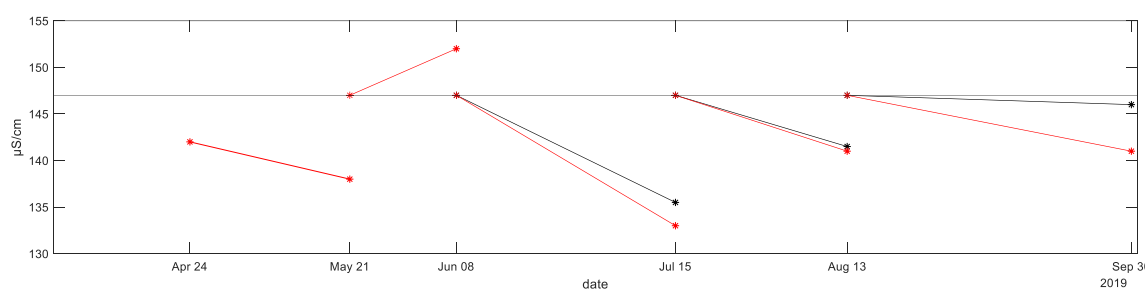
Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
60 – 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$	7 %	0,1 %	9,0 %	9,0 %	18 %

Anturin laskettu epävarmuus mittauskohteessa oli huomattavan suuri laboratorionäytteiden epävarmuuteen nähden, kuten kuva 7 osoittaa. Laskennassa mukana olevat pisteet pysyivät online-vaihteluvälin sisällä kuvan 7 mukaisesti, mutta kaikki laskennasta pois jätetyt pisteet jäivät vaihteluvälin ulkopuolelle. Keväällä anturin mittausdatassa esiintyi voimakkaita poikkeamia, joiden syy voi olla tuloksen lämpötilakorjauksessa tai anturin herkkyydessä. Sähköjohtavuusanturin lämpötilakorjaus näytti kuitenkin pääosin toimivalta, sillä syksyn puolella tulokset pysyivät yhtenevinä huolimatta veden kylmenemisestä alle 5°C. Kevästä alkaen näkynyt tasoero ei selvinnyt ja vaatisi vielä lisäselvittelyä. Kevästä alkaen oli nähtävissä selkeä tasoero tulosten välillä. Tasoero tasoittui elokuun puolivälin sateiden jälkeen. Siitä lähtien online-mittaus tuotti hyvin yhtenevää tulosta laboratorionäytteiden kanssa 13.9.2019-17.9.2019 välistä ajanjaksoa lukuun ottamatta. Kuvasta 7 voidaan havaita, että anturin mittausdatassa oli melko voimakasta tasonvaihtelua alhaisella vedellä. Tasonvaihtelu johtui todennäköisesti anturin likaantumisen, sillä huuhteleva virtaus oli tuolloin vähäistä tai olematonta.



Kuva 7. Luonnonojan sähkönjohtokykyanturin online-data $U = 18\%$, referenssidata $U = 6\%$ sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Luonnonojan sähkönjohtokykyanturin kalibroinnin pitävyys tarkistettiin mittausjakson aikana yhteensä kuusi kertaa, joista viidellä kerralla anturi kalibroitiin. Kuvassa 8 on esitetty kalibrointien pitävyyttä ja likaantumisen vaikutusta. Kuvasta 8 nähdään, että anturin näyttämät arvot olivat ajautuneet alaspäin kalibrointien välillä. Likaisuus oli vähentänyt lukeman ajautumista, sillä puhdistettaessa lukeman ero todelliseen arvoon oli kasvanut. Tästä on siis nähtävissä, että anturin likaantuminen oli erisuuntaista kuin kalibroinnin ajautuminen, joten likaantuminen näytti tällä mittauspaikalla auttaneen anturin arvon pysyvyydessä.



Kuva 8. Luonnonojan sähkönjohtavuusanturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

4.2 Luonnonoja Ponsel pH

Luonnonojan pH-arvot olivat odotetun kaltaisia ja vuodenaikaisvaihtelu oli vähäistä. Sen sijaan pH-arvossa esiintyi selkeää vuorokausivaihtelua online-datan perusteella. Tämä saattoi aiheutua levänkasvun aiheuttamasta pH-arvon noususta, sillä nousu ajoittui päivälle ja ilmiö oli havaittavissa myös MJK pH-anturilla samassa mittauspisteessä.

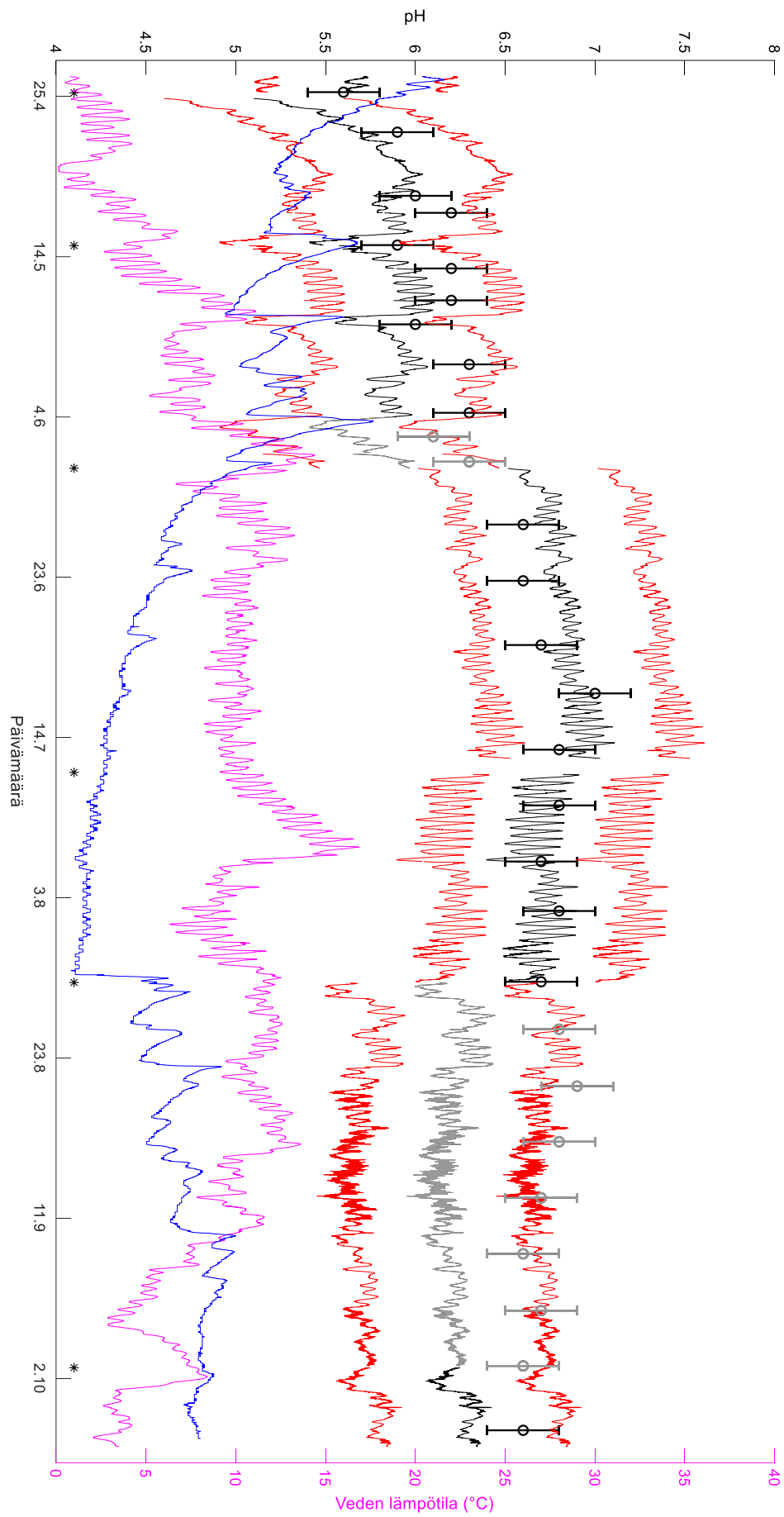
Ponsel pH-anturin mittausepävarmuuden laskennasta poistettiin dataa 4.6.2019-10.6.2019 anturin likaantumisen vuoksi ja 13.8.2019-30.9.2019 kalibroinnin epäonnistumisen vuoksi. Laskennassa oli mukana 20 vertailuparia. Laskennan tulokset ovat nähtävissä taulukossa 11 ja laskenta kokonaisuudessaan on esitetty liitteessä 7.

Taulukko 11. Luonnonojan Ponsel pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
5 – 7 pH	0,22 pH	0,01 pH	0,25 pH	0,25 pH	0,5 pH

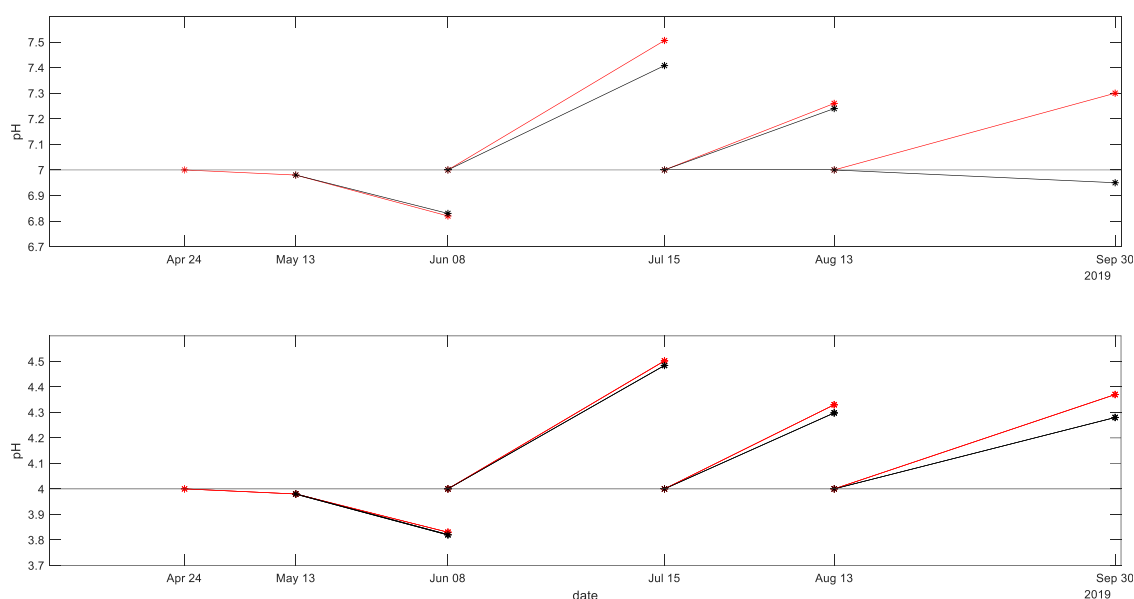
Kaikki epävarmuuslaskentaan mukaan otetut referenssipisteet olivat online-datan vaihteluvälin sisällä. Kokonaisuudessaan viisi vertailuparia 29:stä parista olivat online-datan vaihteluvälin ulkopuolella.

Elokuussa tapahtunut kalibrointi epäonnistui ja aiheutti systemaattisen poikkeaman koko kalibrointijakson ajalle. Syytä tähän ei saatu selvitettyä. Kalibrointien yhteydessä tapahtuneet muutokset olivat melko suuria, kuten kuvat 9 ja 10 osoittavat. Näiden muutosten suuruudet eivät kuitenkaan silminnähden korreloi kuvaajien 9 ja 10 välillä.



Kuva 9. Luonnonojan Ponsel pH-anturin online-data $U = 0,5$ pH referenssidata $U = 0,2$ pH sekä veden lämpötilä, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Luonnonojan Ponsel pH-anturin lukemat olivat ajautuneet melko voimakkaasti kalibroitien välillä. Kevään ajalla lukeman pysyvyys oli parempaa kuin kesällä ja syksyllä, kuten kuva 10 osoittaa. Muutoksen suunta muuttui kesäkuussa. Kuvaajan 10 perusteella nähdään, että anturin likaantuminen hillitsi anturin lukeman ajautumista, sillä puhdistuksen jälkeen lukeman tasoero voimistui hieman. Tässäkin tapauksessa likaantuminen siis vähensi kokonaismuutosta. Viimeinen kalibrointi pH 7 liuoksessa tuotti oudon poikkeavan, joten jokin todennäköisesti epäonnistui lukeman ottamisessa. Lisäksi 13.8.2019 tehty kalibrointi aiheutti kuvassa 9 näkyvän systemaattisen tasoeron mittaustulosten välillä.



Kuva 10. Luonnonojan Ponsel pH-anturin kalibroitipäivät ja lukemat kalibroitiliuoksessa.

4.3 Luonnonoja MJK pH

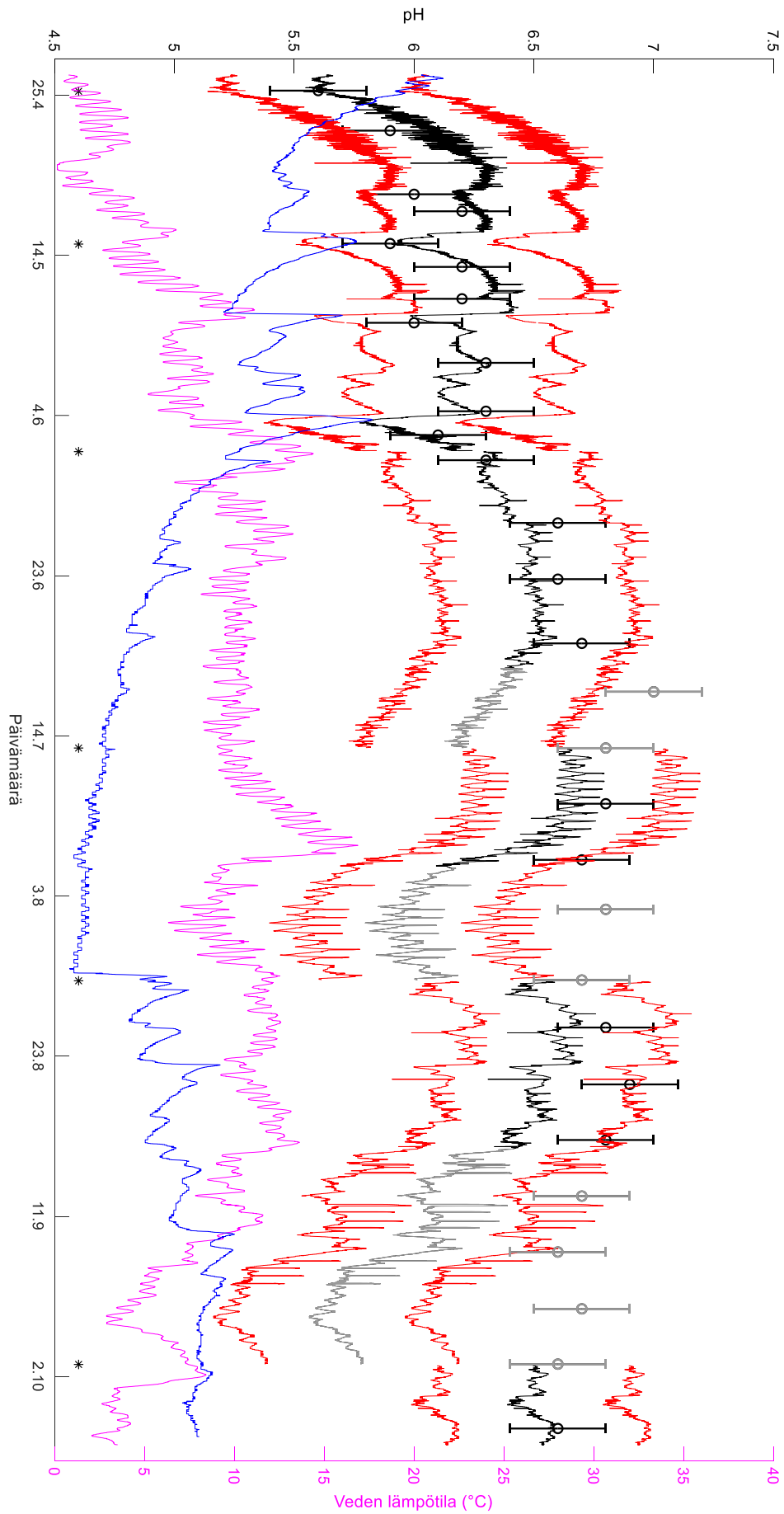
Luonnonojan mittauspisteen MJK-anturi osoitti voimakkaita likaantumisen merkkejä kesän aikana. Kesän aikana mittauslukema poikkesi likaantumisen seurauksena systemaattisesti jo kahden viikon päästä puhdistuksesta. Online pH-mittausdataa jätettiin pois MJK anturin epävarmuuden laskemisesta ajanjaksoilta 5.7.-15.7., 30.7.-13.8. ja 3.9.2019-30.9.2019 MJK pH-anturin likaantumisen aiheuttaman tasomuutoksen takia. Vertailupareja sisällytettiin epävarmuuden laskentaan yhteensä 21 kappaletta. Taulukossa 12 on nähtävissä lasketut mittausepävarmuudet. Laskennan tiedot kokonaisuudessaan on nähtävissä liitteessä 8.

Taulukko 12. Luonnonojan MJK pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
5 – 7 pH	0,15 pH	0,00 pH	0,19 pH	0,19 pH	0,4 pH

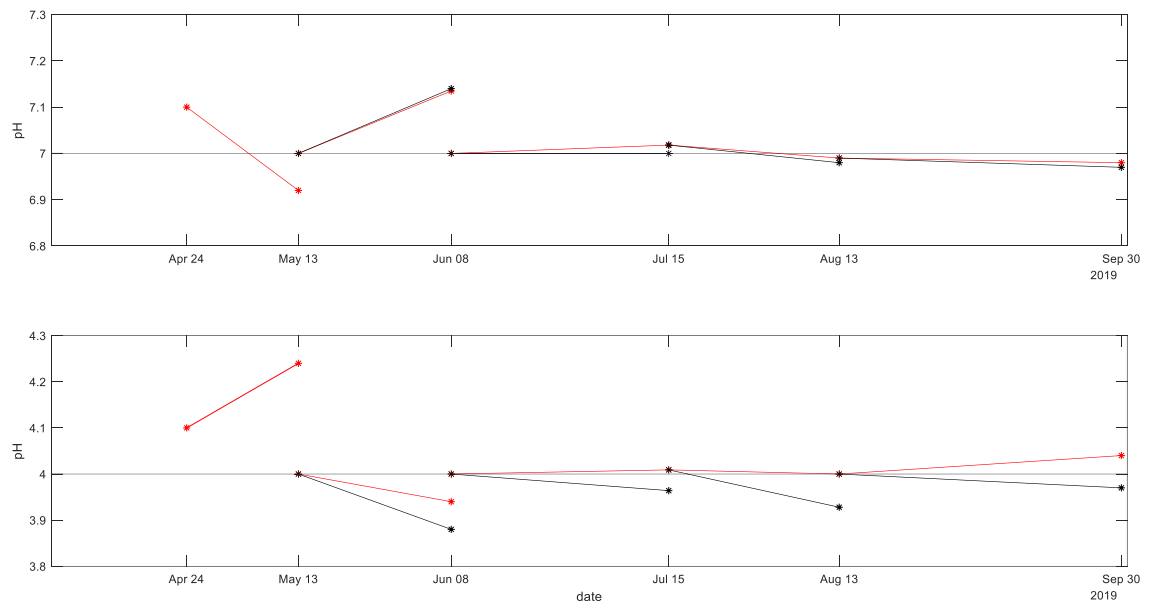
Laskennassa mukana olevista referenssipisteistä kaksi olivat online-epävarmuusalueen ulkopuolella ja kaikista referenssipisteistä ulkopuolella olivat kymmenen vertailupistettä, kuten kuva 11 osoittaa. pH-anturi tuotti laboratorionäytteiden kanssa yhtenevää dataa kesäkuusta eteenpäin kalibrointijaksojen loppupuolia lukuun ottamatta. Heikkoutena anturilla oli voimakas likaantuminen veden lämpötilan noustua. Kuvasta 11 havaitaan, että likaantumisen vaikutus oli hyvin voimakasta ja suurimmillaan ero oli yli 1 pH-yksikköä.

Kuvaajasta 11 on nähtävissä myös hetkellisiä tason nousuja online-datassa ajalla 5.9.2019-20.9.2019. Tuolloin otettiin uusittavuuskokeita anturilla asettamalla mittausintervalli väliaikaisesti minuutiksi. Tämä aiheutti tasonnousua anturin lukemassa mittausvälin muutoksen ajalle. Ilmiö on nähtävissä myös muissa MJK pH-antureissa samalla ajanjaksolla.



Kuva 11. Luonnonojan MJK pH-anturin online-data $U = 0,4$ pH referenssidata $U = 0,2$ pH sekä veden lämpötilä, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Muutokset Luonnonojan MJK pH-anturin lukemissa ensimmäisten kalibroitien aikana olivat merkittäviä, kuten kuvasta 12 nähdään. Tämän jälkeen muutosten suuruus väheni niin, ettei kalibroinneille ollut enää kesäkuun jälkeen tarvetta. Kuvasta 11 on nähtävissä, että likaantuminen kasvatti lukeman muutosta jonkin verran. Kuvasta 12 on kuitenkin havaittavissa huomattavaa muutosta likaantumisen seurauksena, joten on todennäköistä, että mittauksen kannalta merkittävin lika poistui jo anturia ylös nostettaessa.



Kuva 12. Luonnonojan MJK pH-anturin kalibroitipäivät ja lukemat kalibroitiliuoksessa.

4.4 Kaivoksen vesivarastoallas sähkönjohtokyky

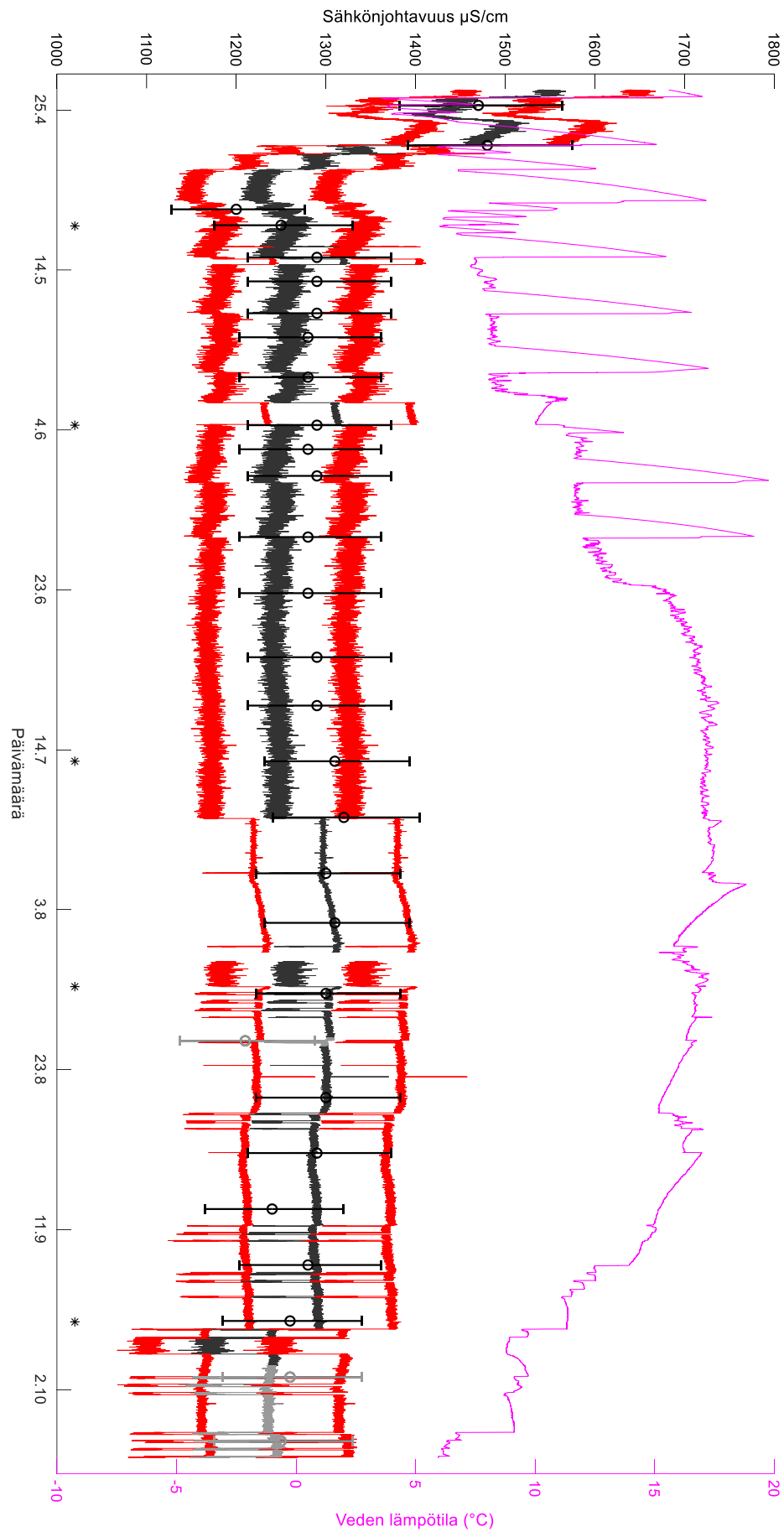
Kokonaiskuvaltaan sähkönjohtokyvyn mittausarvot kohteessa olivat odotetusti kaivoskohteessa korkeita esimerkiksi luonnonvesiin nähden. Sähkönjohtavuusmittausaikana oli keskimäärin kuitenkin tasainen, eikä vuodenaikavaihtelua esiintynyt. Mittausepävarmuuden laskennasta poistettiin kaivoksen sähkönjohtokykyanturin mittausdatasta kolme vertailuparia ajanjaksoilta 19.8.2019 ja 29.9.2019-10.10.2019 äkillisten tasonvaihteluiden takia. Anturin lasketut mittausepävarmuudet näkyvät taulukossa 13. Laskenta on nähtävissä kokonaisuutena liitteessä 9. Laskennassa oli mukana 26 mittausparia. Epävarmuus oli samansuuruinen kuin laboratorion epävarmuus yhdistettynä näytteenoton epävarmuuteen. Kaikki laskennassa mukana olleet vertailuparit pysyivät epävarmuuden vaihteluvälin sisäpuolella kuvan 13 mukaisesti. Kaikki laskennasta poistetut kolme pistettä jäivät online-vaihteluvälin ulkopuolelle.

Taulukko 13. Kaivoksen sähkönjohtokykyanturin lasketut mittausepävarmuudet.

Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
1100 - 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$	3 %	0,4 %	3,0 %	3,0 %	6 %

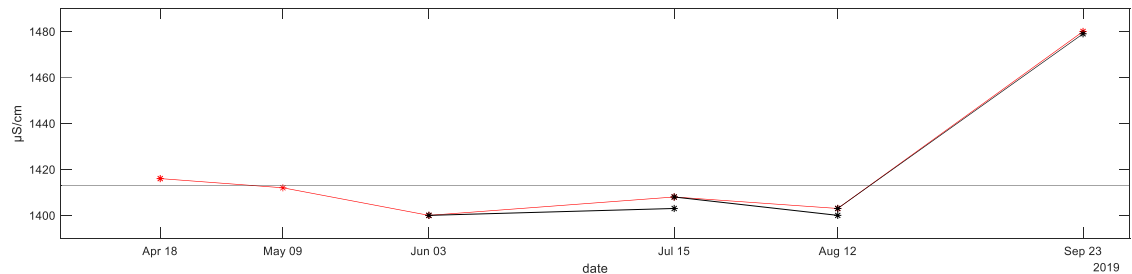
Kuvasta 13 poistettiin anturin mittausdataa 8.8.2019-9.8.2019 väliseltä ajalta anturilautan jumittumisen vuoksi. Tuolloin anturi oli jäänyt roikkumaan ilmaan vedenpinnan laskemisen takia.

Sähkönjohtavuusanturin mittausdatassa esiintyi merkittävästi tasonvaihteluja kuvan 13 mukaisesti. Nämä vaihtelut osuivat osittain pumppausten ajalle, mutta tapahtuivat kuitenkin nopeina tasonvaihteluina aina 10 minuutin mittausvälien aikana. Tästä päätellen kyseessä vaikuttaisi olevan pikemminkin anturin häiriö kuin vedenlaadun muutos. Myös lukeman tason palautuminen oli äkillistä, jota ei voida selittää virtaaman katkeamisella.



Kuva 13. Kaivoksen sähkönjohtokykyanturin online-data $U = 6 \%$, referenssidata $U = 6 \%$ sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Kaivoksen sähkönjohtavuusanturin näyttämä pysyi hyvin tasossaan mittausjaksolla viimeistä tarkistusta lukuun ottamatta. Kuvasta 14 on nähtävissä vähäistä likaantumista aiheutunutta ajautumista, mutta ei kuitenkaan kalibroinnin tarvetta ennen viimeistä tarkistusta. Mittauspaikan vesi oli silminnähden puhdasta, eikä anturia silminnähden likaavaa biologista aktiivisuutta esiintynyt.



Kuva 14. Kaivoksen sähkönjohtavuusanturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

4.5 Kaivoksen vesivarastoallas Ponsel pH

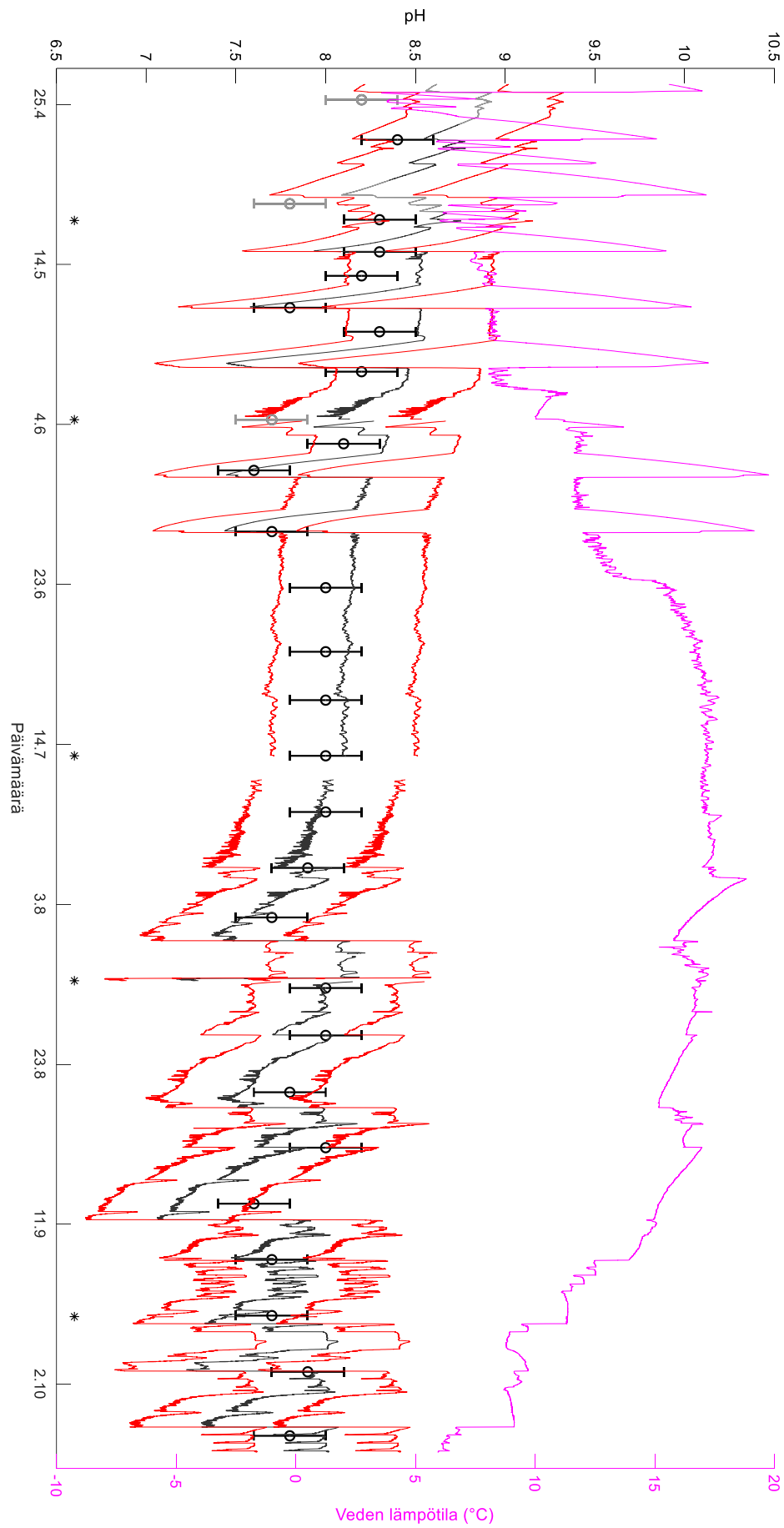
Kaivoksen vesivarastoaltaan pH-arvossa esiintyi mittausjakson aikana äkillisiä vaihteluita. Veden pumppaus ulos kaivosta oli syklistä, joka aiheutti äkillisiä muutoksia kaivon vedenlaadussa. Muutokset näkyivät pH-arvossa, jonka vaihtelut olivat nopeita ja voimakkaita. Ponsel pH-anturi reagoi muutosten aikaan samansuuntaisesti referenssitulosten kanssa ja näytti pääosin referenssin kanssa yhtenevää arvoa, kuten kuva 15 osoittaa.

Kaivoksen Ponsel pH-anturin epävarmuuden laskennasta jätettiin pois dataa 22.4.-27.4. ja 4.5.2019-9.5.2019. Tällöin kaksi referenssipistettä jäi reilusti online-lukeman alapuolelle, eikä ole varmuutta ovatko haasteet näillä ajankohdissa mittarissa vai laboratorioon viedyssä näytteessä. Lisäksi referenssipiste ajalla 3.6.2019 poistettiin laskennasta pisteen osuttua kalibroinnin kanssa samalle ajanhetkelle. Epävarmuuden laskennassa oli mukana 26 vertailuparia. Laskennan tulokset ovat nähtävissä taulukossa 14 ja laskenta on nähtävissä kokonaisuudessaan liitteessä 10.

Taulukko 14. Kaivoksen Ponsel pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

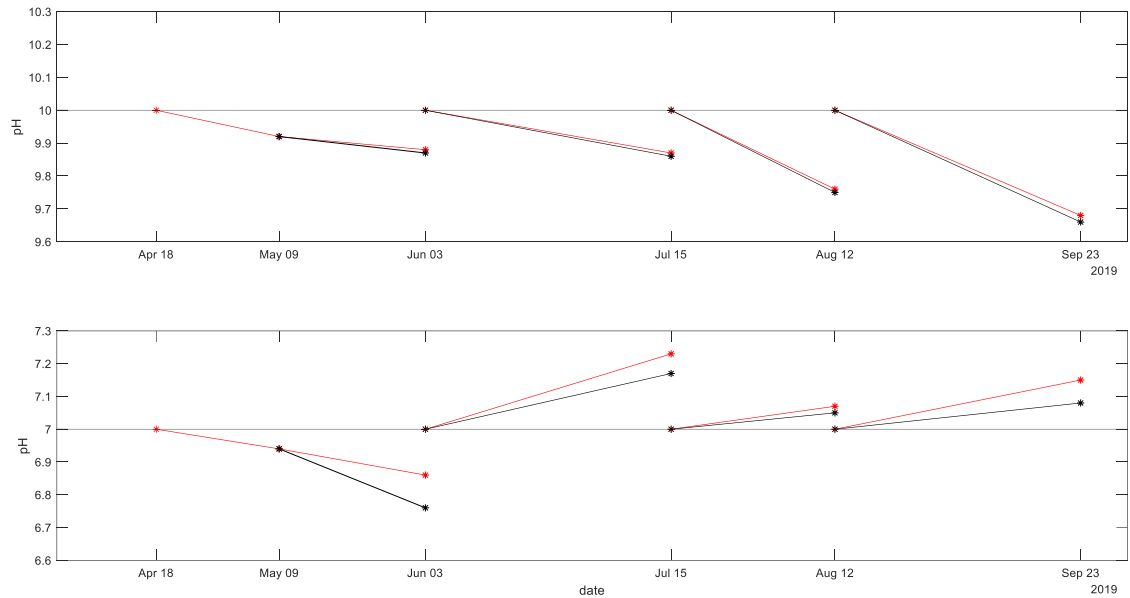
Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
6,5 - 9 pH	0,17 pH	0,00 pH	0,20 pH	0,20 pH	0,4 pH

Epävarmuuden laskentaan sisällytetyistä referenssipisteistä yksi oli online-epävarmuuden vaihteluvälim ulkopuolella. Laskennasta poistetuista referenssipisteistä kolme pistettä olivat epävarmuusvälin ulkopuolella. Kuvaajasta poistettiin lisäksi online-dataa ajalta 15.7.2019-18.7.2019 kalibroinnin epäonnistumisen vuoksi.



Kuva 15. Kaivoksen Ponsel pH-anturin online-data $U = 0.4$ pH referenssidata $U = 0.2$ pH sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Kaivoksen Ponsel pH-anturi tarkistettiin kuusi kertaa, joista viidellä kerralla se kalibroitiin. Kalibroinnit ja anturin lukemien ajautuminen on nähtävissä kuvasta 16. Kalibrointien ajautuminen oli melko voimakasta, mutta likaisuuden vaikutus ei kuvan 16 perusteella ollut erityisen suurta.



Kuva 16. Kaivoksen Ponsel pH-anturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

4.6 Kaivoksen vesivarastoallas MJK pH

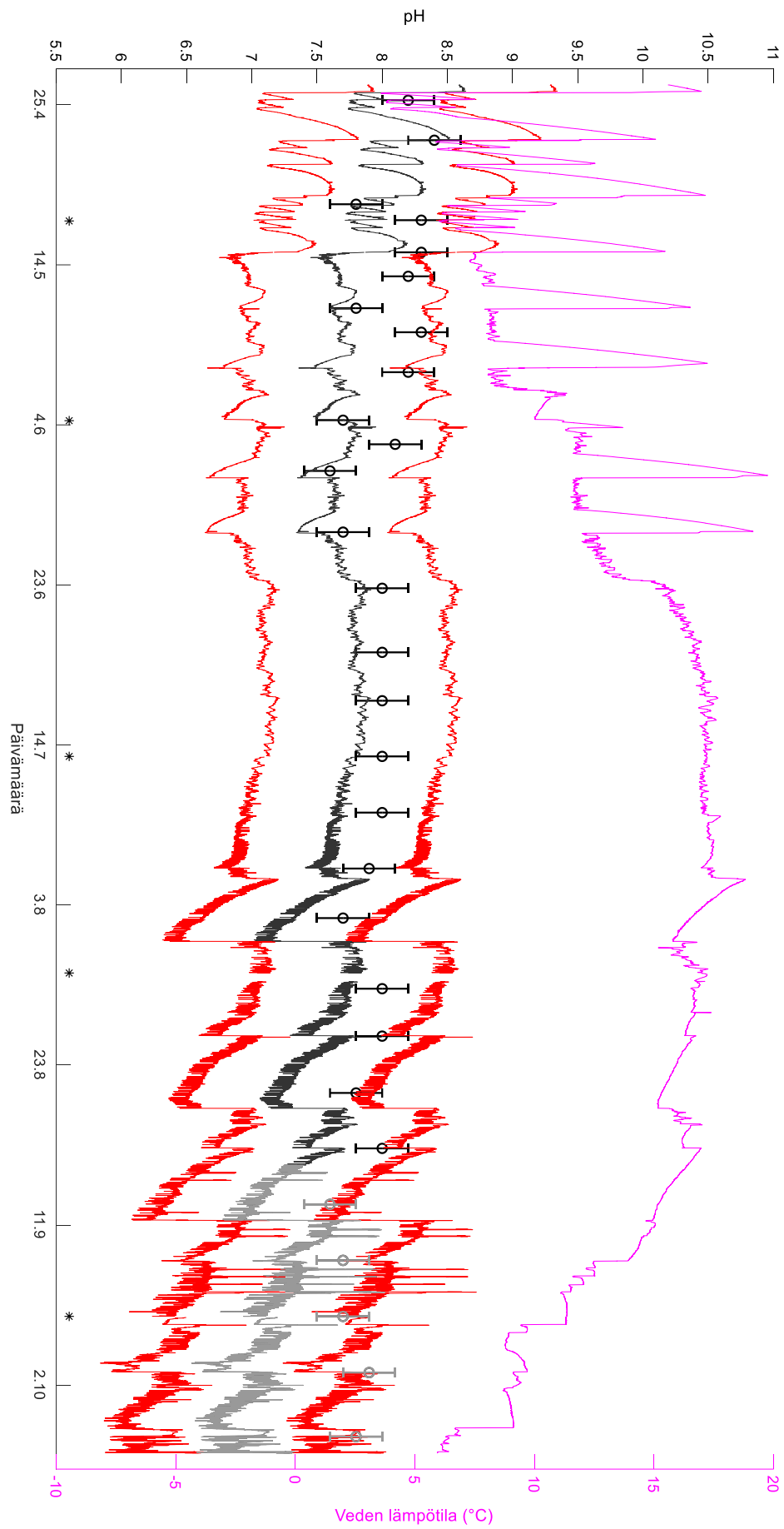
MJK pH-anturi ei reagoinut kevään aikana mittauspisteessä tapahtuneisiin pitoisuuden muutoksiin yhtä voimakkaasti, kuin Ponsel pH-anturi. Keväällä Ponsel pH-anturidatan referenssitulosten pH-arvon muutokset eivät näkyneet samankaltaisina tämän anturin mittausdatassa.

Anturin mittausepävarmuuden laskennasta poistettiin dataa 4.9.2019 alkaen aina mittausjakson loppuun asti kaivoksen mittauspisteellä. Anturin lukema putosi tuolloin systemaattisesti alaspäin eikä tilannetta saatu korjattua viimeisen kalibroinninkaan avulla. Epävarmuuslaskennassa oli mukana 24 vertailuparia. Laskennan tulokset ovat nähtävissä taulukossa 15 ja laskenta kokonaisuudessaan on nähtävissä liitteessä 11. Kaikki epävarmuuslaskennan 24 vertailuparia pysyivät online-anturille lasketun mittausepävarmuuden sisällä kuvan 17 mukaisesti. Viidestä laskennan ulkopuolelle jätetyistä referenssipisteistä kaksi jäivät online-vaihteluvälin ulkopuolelle kuvan 17 mukaisesti.

Taulukko 15. Kaivoksen MJK pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

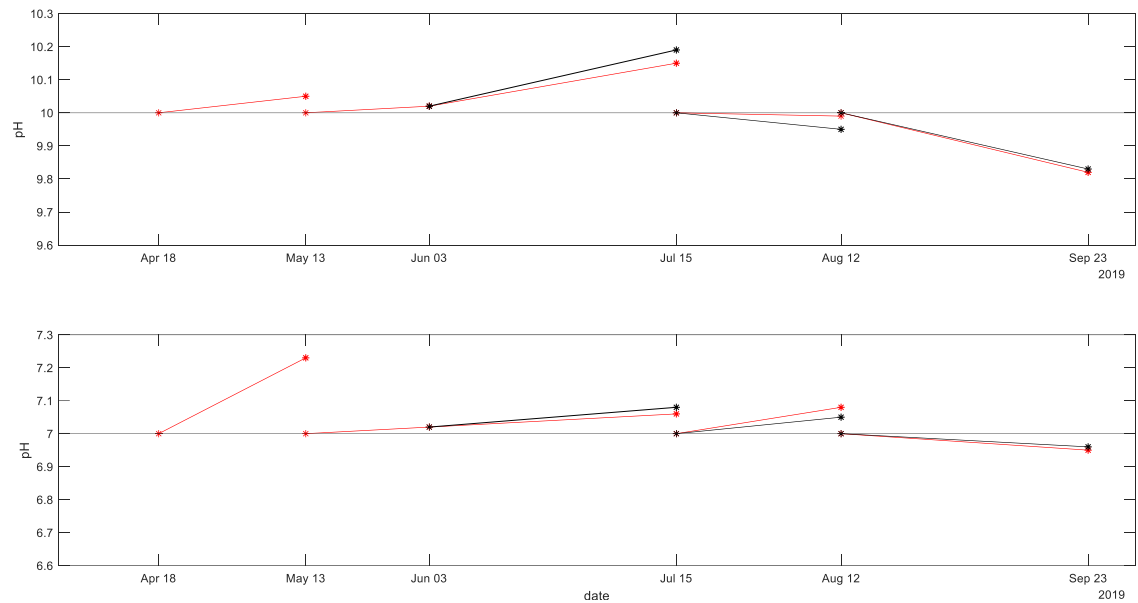
Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus u(Rw)	Harha u(bias)	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
6,5 - 9 pH	0,32 pH	0,02 pH	0,35 pH	0,36 pH	0,7 pH

Kevään aikana veden pH-arvossa esiintyi huomattavia muutoksia, joihin MJK pH-anturi reagoi saman mittauspisteen Ponsel pH-anturia heikommin, kuten kuva 17 osoittaa. Lämpötilanmuutokseen reagointi myös muuttui päinvastaiseksi aikasempana nähden kesäkuun alussa. Syitä asiaan yritettiin selvittää mittaamalla pH-arvoa kenttämittarilla pitoisuuden muutoksen aikaan. Selvittelyt osuivat kuitenkin ajankohdalle, jossa antureiden tulokset muuttuivat samaan suuntaan eikä syytä anturin käyttökseen löydetty.



Kuva 17. Kaivoksen MJK pH-anturin online-data $U = 0,7$ pH, referenssidata $U = 0,2$ pH sekä veden lämpötilä, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

MJK pH-anturin kalibroinnin pitävyys kaivoksen vesivarastoaltaan mittauspisteessä oli kohtalaista, kuten kuvasta 18 on nähtävissä. Likaisuuden aiheuttama mittauslukeman muutos oli vähäistä puskuriliuoksissa testattuna.



Kuva 18. Kaivoksen MJK pH-anturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

4.7 Turvetuotanto sähköjohtokyky

Turvetuotannon mittauspisteen tulokset olivat odotetun suuruisia kevään aikana. Sähköjohtavuus kuitenkin kasvoi merkittävästi kesän aikana kuvan 19 mukaisesti ja elokuussa sähköjohtavuus oli jo 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ilmiö johtuu todennäköisesti veden konsentroitumisesta kuivan kauden aikana.

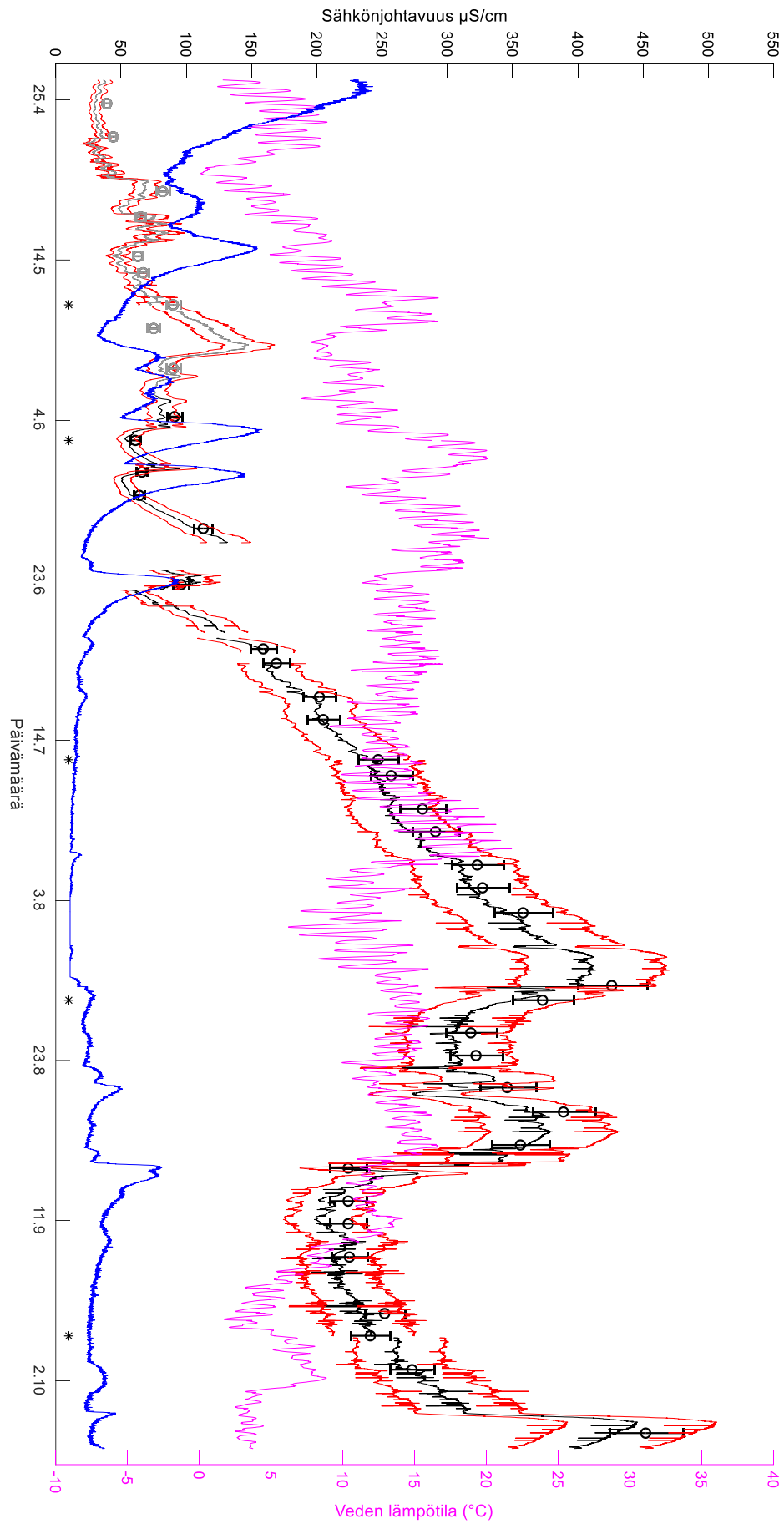
Sähköjohtokyvyn mittausdataa poistettiin turvetuotantoalueen mittauspisteeltä epävarmuuden laskennasta kesäkuun alkuun asti huomattavan suurien poikkeamien vuoksi, joten laskenta ei edusta kevään mittauksilannetta. Laskennassa olivat mukana 32 vertailuparia. Kaikki laskennassa mukana olleet referenssipisteet pysyivät taulukossa 16 esitetyn online-epävarmuuden rajoissa. Laskenta on kokonaisuudessaan nähtävissä laskentataulukkona liitteessä 12. Laskennan ulkopuolelle jätettyjen yhdeksän vertailuparin referenssipisteistä kahdeksan jäivät online-epävarmuusrajan ulkopuolelle.

Taulukko 16. Turvesuon sähköjohtokykyanturin lasketut mittausepävarmuudet.

Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(R_w)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
50 – 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5 %	0,1 %	5,8 %	5,8 %	12 %

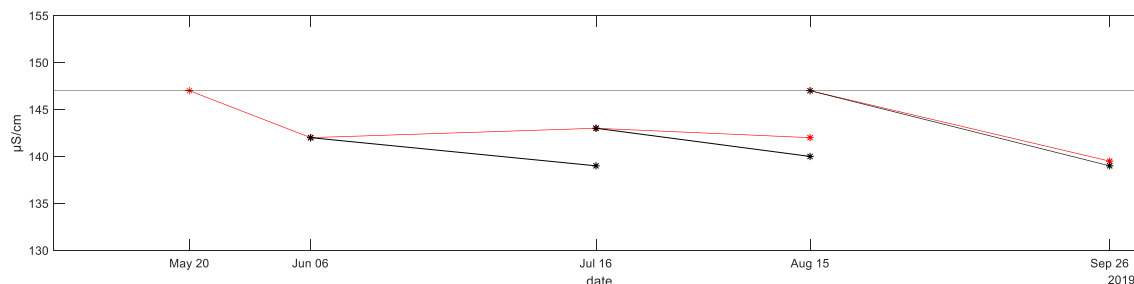
Sähköjohtokyvyn online-mittausdataa poistettiin kuvasta 19 ajanjaksoilta 19.6.-22.6.2, 30.6.-1.7. ja 3.7.2019-4.7.2019, koska anturi ei tuolloin yltänyt veteen asennustapansa vuoksi. Viimeisen datanpoiston jälkeen anturin asennusta muutettiin ja ongelma korjaantui.

Turvetuotannon mittauspisteellä poikkeamat mittauksissa olivat suuria mittausjakson alussa, kuten kuvasta 19 on nähtävissä. Tuolloin vesi oli kylmää, sähköjohtavuusarvot olivat varsin pieniä ja virtaama oli suuri. Kevään poikkeamat olivat vastaavanlaisia, kuin luonnonojan mittauspisteellä. Lämpötilakorjaus toimi kuitenkin tässäkin mittauspisteessä silminnähden hyvin syksyn kylmien vesien aikana. Kesäkuun alusta alkaen tulokset olivat melko yhteneviä, mutta mittauksissa oli kuitenkin nähtävissä systemaattinen tasoero.



Kuva 19. Turvesuon sähkönjohtokykyanturin online-data $U = 12 \%$, referenssidata $U = 6 \%$ sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Turvetuotantoalueen sähkönjohtokykyanturi kalibroitiin kentällä mittausjakson aikana kaksi kertaa. Kalibroinnin pitävyys oli kohtalaista kuvan 20 mukaisesti. Anturin lukema ajautui alaspäin systemaattisesti tarkistusten välillä. Likaisuus kasvatti anturin lukeman ja todellisen arvon eroa kuvan 20 mukaisesti.



Kuva 20. Turvetuotanto sähkönjohtavuusanturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

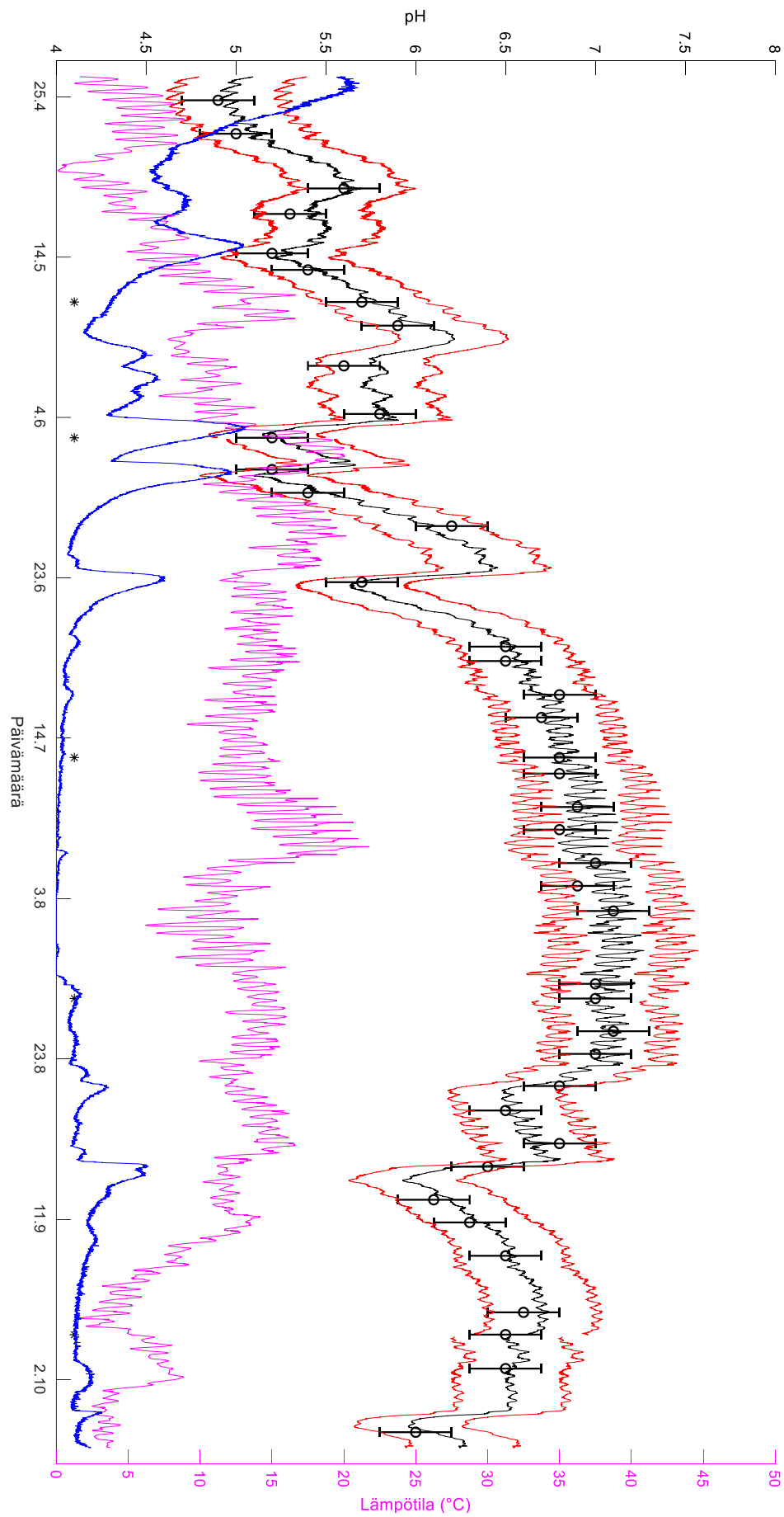
4.8 Turvetuotanto Ponsel pH

Turvetuotannon mittauspaikan pH-arvo oli mittausjakson alku- ja loppupuolella odotetun kaltainen eli hieman happaman puoleinen. Kesän aikana mittauspisteen vesi oli kuitenkin yllättävästi pH-arvoltaan neutraalia. Mittauspisteen Ponsel pH-anturi toimi erityisen hyvin. Anturi tuotti hyvin yhtenevää dataa referenssidatan kanssa. Epävarmuuslaskentaan huomioitiin kaikki 41 vertailuparia. Taulukossa 17 on nähtävissä lasketut epävarmuustekijät ja liitteessä 13 on nähtävissä laskentatiedot kokonaisuudessaan.

Taulukko 17. Turvetuotanto Ponsel pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

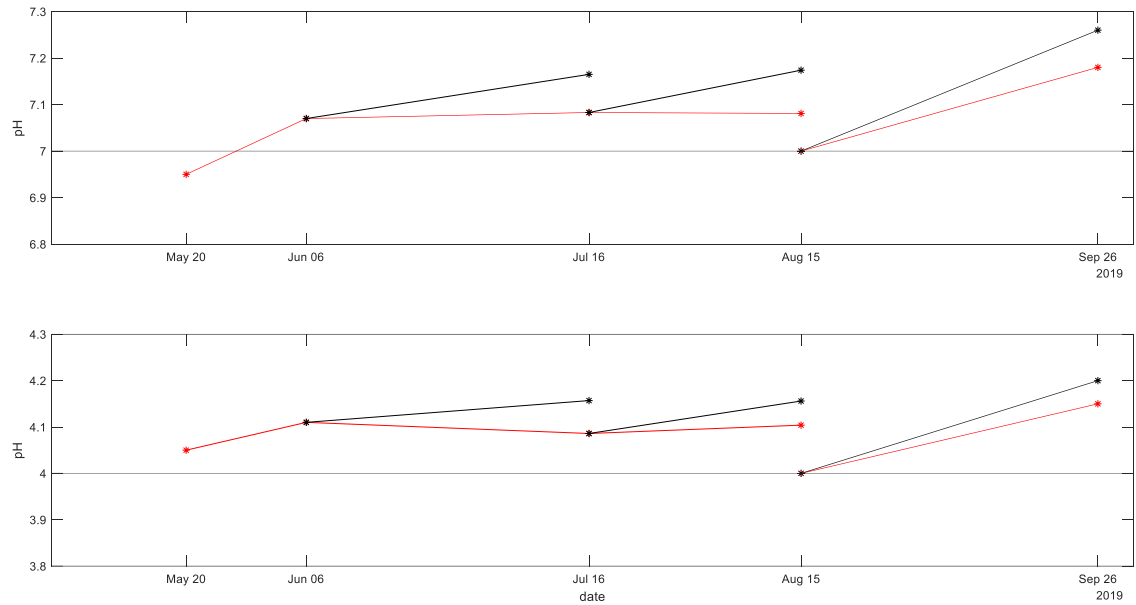
Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
4,5 – 7,5 pH	0,11 pH	0,00 pH	0,12 pH	0,12 pH	0,3 pH

Ponsel pH-anturin mittausdata on nähtävissä kuvasta 21. Kuvaajasta poistettiin vain kalibrointien aikaista dataa ja kaikki laboratoriotulokset olivat anturin laajennetun mittausepävarmuuden vaihteluvälin sisällä. Anturi korreloi tässä mittauspaikassa erityisen hyvin laboratoriotulosten kanssa, kuten kuva 21 osoittaa. Muutokset pH-arvoissa olivat samansuuntaisia, anturin suurin poikkeama oli 0,22 pH-yksikköä ja keskipoikkeama vain 0,11 pH-yksikköä.



Kuva 21. Turvesuon Ponsel pH-anturin online-data $U = 0,3$ pH referenssidata $U = 0,2$ pH sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Ponsel pH-anturin mittaustulos turvetuotantoalueella kasvoi systemaattisesti tarkistusten välillä kuvan 22 mukaisesti. Kalibroinnin pysyvyys oli kuitenkin melko hyvä, sillä anturi tarvitsi kalibroinnin vain kaksi kertaa. Likaisuus kasvatti turvetuotannon mittauspisteessä pH-anturin lukeman muutosta.



Kuva 22. Turvesuon Ponsel pH-anturin kalibrointipäivät ja lukemat kalibrointiliuoksessa.

4.9 Turvetuotanto MJK pH

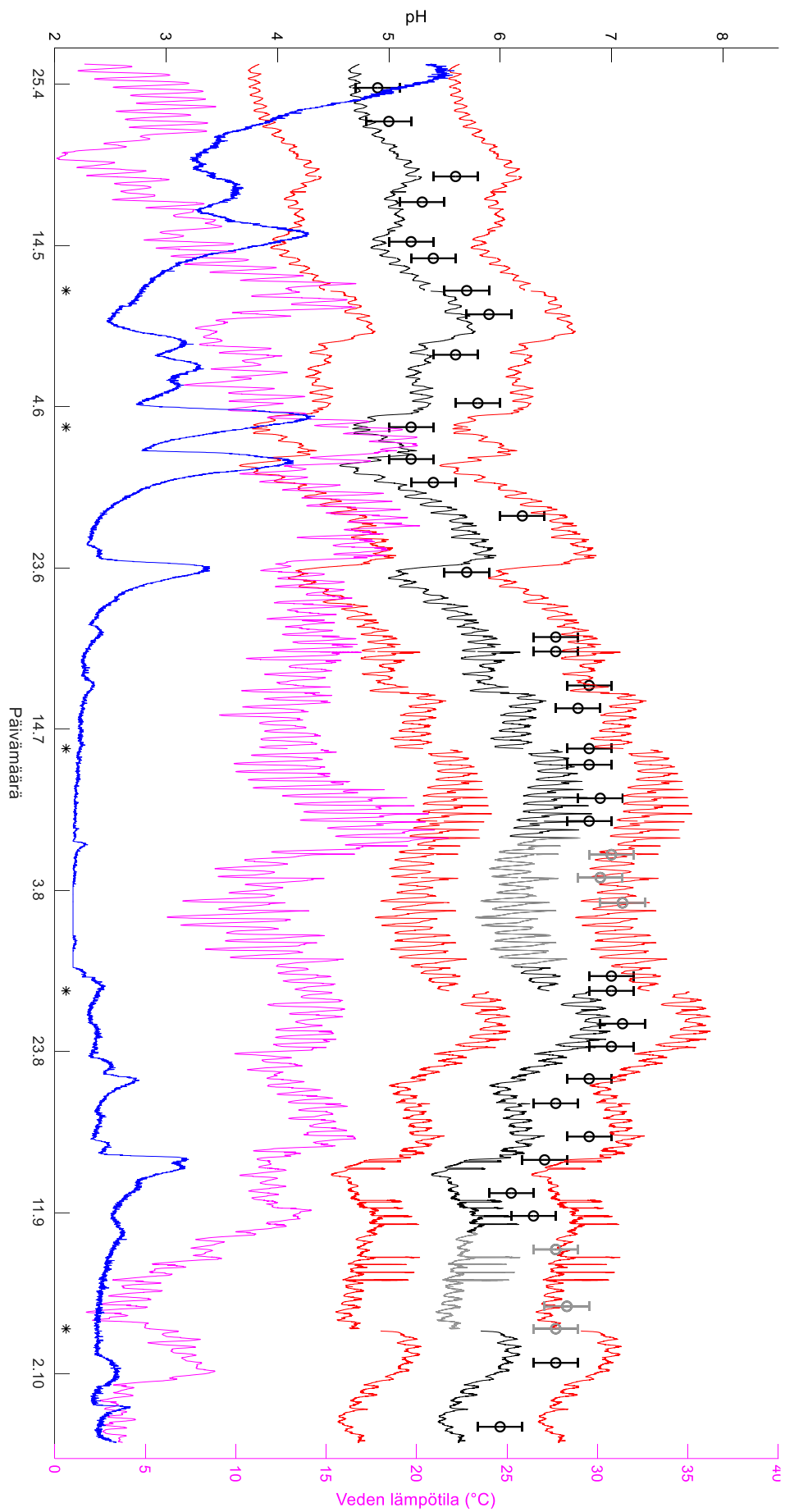
Turvetuotannon MJK pH-anturi toimi saman mittauspisteen Ponsel pH-anturia selvästi heikommin. Anturin mittaustulos poikkesi systemaattisesti referenssidatasta ja anturi oli herkkä likaantumiseen. Anturin mittaustulosta poistettiin laskennasta ajoilta 27.7.2019-12.8.2019 ja 14.9.2019-26.9.2019 anturin likaantumisen aiheuttaman tasoeron vuoksi. Laskennassa oli mukana 35 vertailuparia. Laskennan tulokset ovat nähtävissä taulukosta 18 ja laskenta löytyy kokonaisuudessaan liitteestä 14.

Kaikki laskennassa mukana olleet referenssipisteet jäivät määritetyn online-vaihteluvälin sisäpuolelle kuvan 23 mukaisesti. Yksi epävarmuuslaskennan ulkopuolella jätetyistä kuudesta referenssipisteistä jäi online-vaihteluvälin ulkopuolelle.

Taulukko 18. Turvesuon MJK pH-anturin lasketut mittausepävarmuudet.

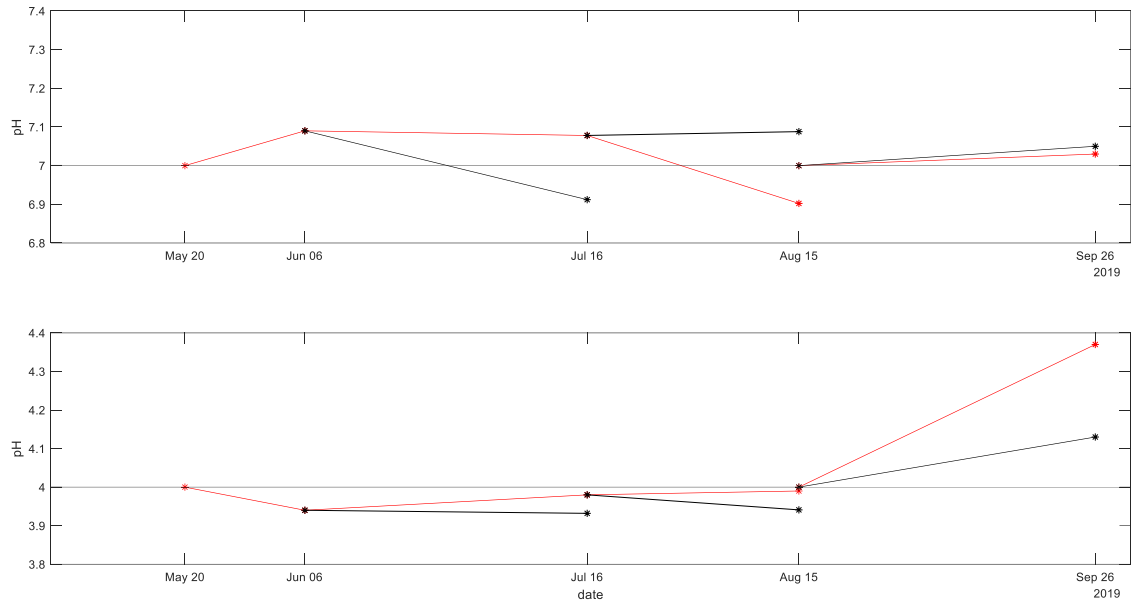
Pitoisuus	Keskipoikkeama	Uusittavuus $u(Rw)$	Harha $u(bias)$	Yhdistetty epävarmuus	Laajennettu epävarmuus
4,5 – 7,5 pH	0,42 pH	0,01 pH	0,45 pH	0,45 pH	0,9 pH

Anturissan mittaustuloksissa on nähtävissä huomattava systemaattinen tasoero laboratoriotuloksiin nähden kuvan 23 mukaisesti. Lisäksi on nähtävissä likaantumisen aiheuttamaa poikkeaman kasvua kalibrointijaksojen loppupuolella kesäkuusta alkaen. Anturin laskettu mittausepävarmuus oli huomattava systemaattisesta poikkeamasta johtuen, sillä laskennatapa oli kaksisuuntainen ja keskipoikkeama oli merkittävä.



Kuva 23. Turvesuon MJK pH-anturin online-data $U = 0,9$ pH referenssidata $U = 0,2$ pH sekä veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus ja kalibroinnit.

Kalibroinnin ja likaisuuden aiheuttamat muutokset olivat kohtalaisia viimeistä kalibroitikertaa lukuun ottamatta Turvetuotannon MKJ pH-anturilla, kuten kuva 24 osoittaa. Anturi on kalibroitu kolmesti mittausjakson aikana. Tälläkään MJK-anturilla likaisuuden aiheuttamaa kokonaismuutosta ei näe puskuriliuoksissa tarkistamalla.



Kuva 24. Turvesuon MJK pH-anturin kalibroitipäivät ja lukemat kalibroitiliuoksessa.

4.10 Turvetuotanto TriOS Lisa

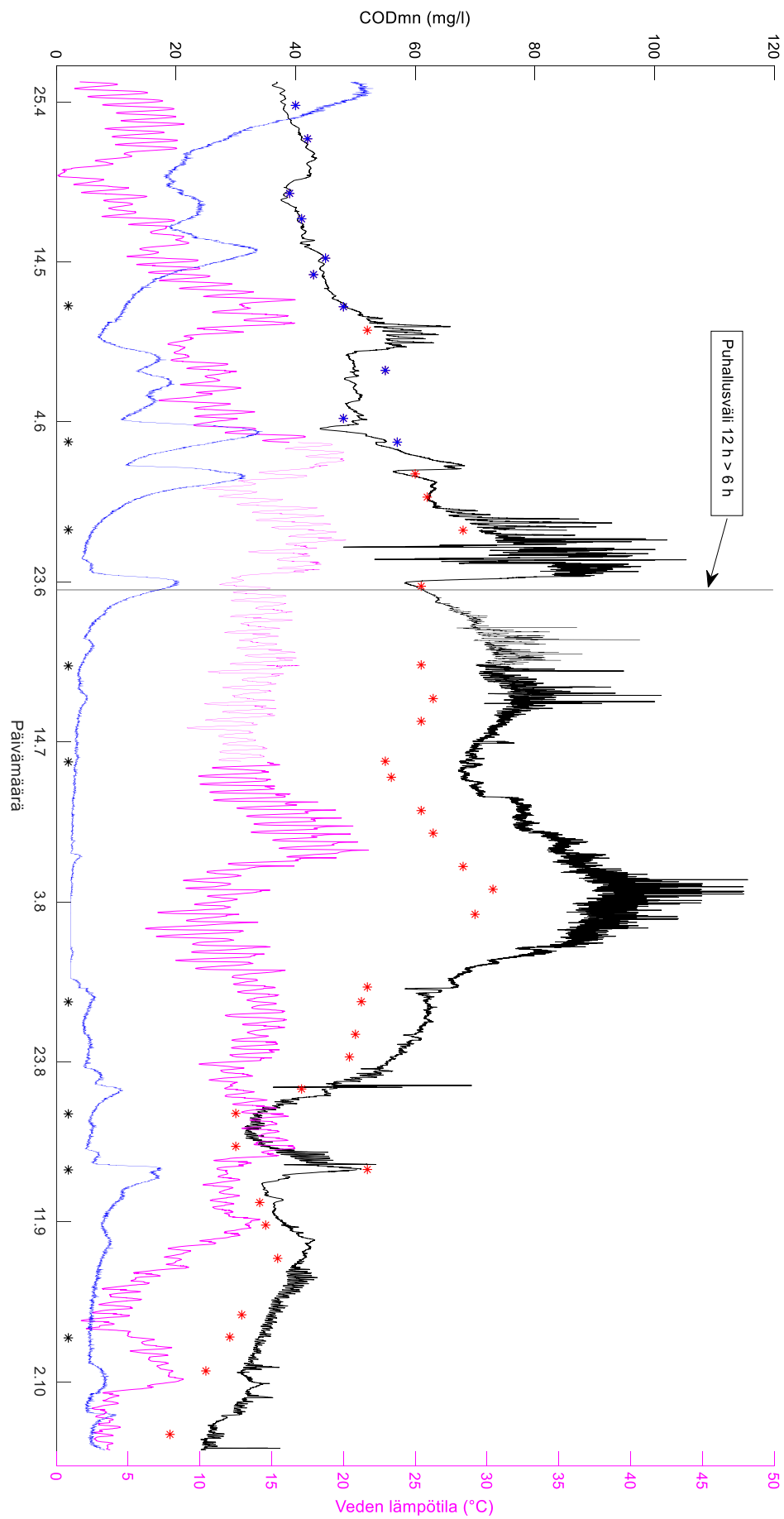
Mitatut kemiallisen hapenkulutuksen lukemat olivat turvetuotannon purku-uomassa odotetun suuruisia, sillä mittauspisteen vesi on hyvin humuspitoista ja vesi tukee mittauspisteelle muokatulta suoalueelta. Hapenkulutus oli kuivan kesän aikana korkea, mutta laski taas syksyllä virtaaman suurennuttua.

Turvetuotannon optisen TriOS-anturin mittausepävarmuus jätettiin määrittämättä tähän käyttötarkoitukseen sopimattoman anturin valinnan vuoksi. Anturin 10 mm linssivälille valmistaja lupaa SAC₂₅₄-parametrille mittausalueeksi 0,5-150 m⁻¹ liitteen 4 mukaisesti. Tässä tutkimuksessa SAC₂₅₄-arvo vaihteli välillä 60-450 m⁻¹. Anturille laskettiin kuitenkin keskipoikkeama, joka oli kaikki vertailuparit huomioiden 15 %.

Kemiallisen hapenkulutuksen kalibrointiyhtälö luotiin keväällä korkean veden aikaan. Kuvassa 25 on merkitty sinisellä kalibrointiin käytetyt laboratoriotulokset ja punaisella muut laboratoriotulokset. Kevään tulvien jälkeen vesimatriisissa tapahtui muutoksia, mikä todennäköisesti aiheutti systemaattisen poikkeaman kalibrointiyhtälöllä lasketussa online-datassa laboratoriotuloksiin nähden.

Kesä-heinäkuun ajan likaantuminen aiheutti huomattavaa mittauslukeman ryömimistä paineilmapuhallusten välillä. Tämän ongelman poistamiseksi tihennettiin linssien puhallusväli 12:sta tunnista kuuteen tuntiin. Lisäksi linsejä puhdistettiin mekaanisesti mittausjakson aikana yhteensä yhdeksän kertaa. Puhdistukset näkyvät mustina tähtinä kuvan 25 alalaidassa.

Online-tuloksissa esiintyi merkittävää heiluntaa korkeilla pitoisuuksilla. Tämä johtunee siitä, että lukemat olivat niin paljon anturin teoreettisen mittausalueen ulkopuolella, ettei anturin herkkyys enää riittänyt.



Kuva 25. Turvesuon COD_{Mn} online-data, referenssidata, veden lämpötila, suhteellinen pinnankorkeus, anturin puhdistukset ja paineilmapuhallusväli.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittujen antureiden lasketut epävarmuudet on koottu taulukkoon 19. Taulukosta on nähtävissä huomattavaa vaihtelua antureiden suorituskvyissä eri mittauspisteiden välillä.

Taulukko 19. Antureiden määritetyt epävarmuudet ja mittausalueet.

Anturi	Online epävarmuus (k=2)	Referenssin epävarmuus (k=2)	Mittausalue	Yksikkö
Sähkönjohtavuus, Luonnonoja	18 %	6 %	60 - 200	μS/cm
Sähkönjohtavuus, Kaivos	6 %	6 %	1100 - 1600	μS/cm
Sähkönjohtavuus, Turvesuo	12 %	6 %	50 - 500	μS/cm
Ponsel pH, Luonnonoja	0,5	0,2	5 - 7	pH
Ponsel pH, Kaivos	0,4	0,2	6,5 - 9	pH
Ponsel pH, Turvesuo	0,3	0,2	4,5 - 7,5	pH
MJK pH, Luonnonoja	0,4	0,2	5 - 7	pH
MJK pH, Kaivos	0,7	0,2	6,5 - 9	pH
MJK pH, Turvesuo	0,9	0,2	4,5 - 7,5	pH

Ponsel-sähkönjohtokykyantureissa on nähtävissä selkeä mittaustarkkuuden kasvu sähkönjohtavuuden kasvaessa, kuten kuvat 7, 13 ja 19 osoittavat. Anturien lukemissa on suuria poikkeamia alle 60 μS/cm pitoisuuksissa. Syynä tälle on todennäköisesti anturin heikko tarkkuus alhaisissa sähkönjohtavuuksissa. Anturin lämpötilakorjaus vaikuttaa toimivalta kevään poikkeamista huolimatta, sillä syksyllä kylmissä vesissä tulokset olivat kaikkialla yhteneviä laboratoriotulosten kanssa. Myöskään veden mahdollisen epähomogeenisuuden ei pitäisi aiheuttaa poikkeamia kevään aikana, sillä vesi oli hyvin sekoittunutta suuren virtaaman ansioita. Myöskin likaantuminen oli vähäistä keväällä kylmissä vesissä. Antureiden tarkistusten yhteydessä havaitut likaisuuden vaikutukset olivat vähäisiä. Antureiden mittausdatassa esiintyi kuitenkin selviä tasonnousuja nopeasti mittaushetkien välillä. Nämä olivat häiriöitä, jotka saattoivat aiheutua likapartikkeleiden tai hyönteisten päätyemisestä mittauselektrodien väliin.

Sähkönjohtavuusantureiden suorituskky oli riippuvainen mitattavasta pitoisuudesta. Korkeissa sähkönjohtavuuksissa käytetyn anturin mittaustulos vastasi tarkkuudeltaan laboratoriotuloksia, mutta alhaisissa normaaleja sisävesiä vastaavissa pitoisuuksissa mittausrvirhettä oli havaittavissa. Toinen mittari, joka olisi soveltuvampi alhaisiin sähkönjohtavuusarvoihin, voisi vähentää mittausepävarmuutta ja olisi hyvä lisätarkastelun kohde.

Ponsel pH-antureilla taso pysyi kaikissa mittauspaikeissa keskimäärin referenssipisteiden tasossa eikä systemaattista poikkeamaa esiintynyt muulloin kuin epäonnistuneiden kalibroitien jälkeen. Muutoin poikkeamat olivat sattumanvaraisia. Kalibroitien pysyvyys oli tarkistusten perusteella tällä anturityypillä vajavaista. Huomattavia muutoksia kalibroinnin pysyvyydessä tapahtui mittausrjaksojen aikana. Anturin lukemat kasvoivat mittausrjaksoilla säännöllisesti neutraalissa ja happamassa puskuriliuoksessa, kun taas emäksisessä puskuriliuoksessa lukema ajautui alaspäin. Likaantumisen vaikutus oli kaikilla Ponsel pH-antureilla vähäistä tarkistusten perusteella, vaikka anturit silminnähden likaantuivat MJK-antureita enemmän rakenteensa vuoksi.

MJK pH-anturin suorituskky vaihteli huomattavasti eri mittauspaikeiden välillä taulukon 19 mukaisesti. Anturi näytti olevan herkkä likaantumiselle. Kuvista 11 ja 23 näkyy likaantumisen voimakas vaikutus tulokseen jo kahden viikon päästä puhdistuksesta. Likaantumisen vaikutusta ei saatu kokonaisuudessaan näkymään kalibroitien tarkistuksiin, sillä suurin osa elektrodin päällä olevasta liasta irtosi jo anturin ylösnostovaiheessa. Likaisuuden vaikutuksia voitaisiin mahdollisesti ehkäistä esimerkiksi paineilmapuhdistuksella. Kalibroitien pysyvyys oli kaikilla MJK pH-antureilla hyvä.

MJK pH-antureiden mittaustuloksissa esiintyi systemaattista poikkeamaa kaikissa mittauspaikeissa, paitsi luonnonojassa kevään aikana. Systemaattisesti poikennut mittaustulos oli referenssiarvon alapuolella. Systemaattinen poikkeama aiheutti suuren keskipoikkeaman, jonka vuoksi epävarmuus kasvoi merkittävästi.

MJK pH-antureilla on nähtävissä kaikissa kuvaajissa huomattavaa tasonvaihtelua syyskuun uusittavuuskokeiden aikana. Antureiden kalibroinneissa käytettiin minuutin mittaista mittausrintervallia ja kalibroinnin jälkeen mittausrintervalli palautettiin 10-15 minuuttiin. Mittausrintervallin muuttaminen minuuttiin aiheutti antureiden lukemassa 0,2-0,7 pH-yksikön tasonnousun. Intervallin muutos todennäköisesti aiheutti mittauksessa

esiintyneen systemaattisen tasoeron referenssituloksiin nähden. Syyt lukemien muutoksissa, jotka johtuvat mittausintervallien muuttamisesta, tulisi selvittää ja poistaa. Muutoin anturi tulisi kalibroida samalla mittausintervallilla, jota käytetään varsinaisissa mittauksissa.

Optisen TriOS Lisa anturin tuloksista jätettiin laskematta epävarmuus sopimattomaksi osoittautuneen anturityypin valinnan vuoksi. Online-anturin lukema alkoi poiketa referenssituloksista keväällä tehdyn kalibrointiyhtälön jälkeen, mikä selittyy todennäköisesti vedenkoostumuksen muutoksella kevään tulvien jälkeen. Optisen anturin kalibrointi pitäisi siis tehdä joko eri vuodenaikoina kerättyjen laboratorionäytteiden avulla, tai luoda erilaiset kalibrointiyhtälöt eri tilanteita varten. Kumpikin tapa on kuitenkin haasteellinen, sillä eri vuodenaikana otetuista näytteistä tehty kalibrointiyhtälö olisi korrelaatiokertoimeltaan huonompi. Haasteena eri yhtälöiden käyttämisessä on valita ajankohtaan sopiva kalibrointiyhtälö.

Ponsel-antureiden kalibroinnit eivät toisinaan onnistuneet ilmeisesti datapalvelussa väärään suuntaan tehdyn tasokorjauksen vuoksi. Osa epäonnistuneista kalibroinneista korjattiin pian kalibroinnin jälkeen ja virheellinen data poistettiin. Joissakin tapauksissa, kuten kuvassa 9 näkyvässä elokuun kalibroinnissa, anturin lukema poikkesi systemaattisesti referenssidatasta kalibroinnin jälkeen. Antureiden näyttämiä lukemia ei tarkistettu puskuriliuoksilla kalibroitien jälkeen, joten poikkeama havaittiin usein vasta myöhemmin laboratoriotuloksiin vertaamalla. Tulevaisuudessa kalibroitien onnistumisen varmistamiseksi tulisi anturin lukema varmistaa standardiliuoksella, joka on lähellä mitattavaa arvoa.

Laboratoriotulosten käyttö online-epävarmuuden määrittämiseen saattaa kasvattaa anturille määritettyä epävarmuutta, sillä huomattavasti standardiliuoksia suuremman epävarmuuden lisäksi laboratoriotulos on ilmoitettu pyöristettynä. Tässä työssä käytetty menetelmä on käyttökelpoinen, kun epävarmuuteen halutaan laskea mukaan luonnollisen mittausympäristön tuomat pitkän aikavälin vaikutukset. Turvesuon Ponsel pH-anturin ja laboratoriotulosten hyvin yhtenevä mittausdata osaltaan myös osoittaa laboratoriotulosten käyttökelpoisuuden online-mittausepävarmuuden määrittämiseen. Lasketut mittausepävarmuudet näyttävät oikeansuuruisilta, kun niitä tarkastellaan tuloksista piirrettyjen kuvaajien avulla.

Kaikissa antureissa uusittavuuden osuus kokonaisepävarmuudesta oli hyvin vähäistä ja lähes kaikki epävarmuus aiheutui bias-osatekijästä eli harhasta. Monella anturilla systemaattinen pitoisuusero aiheutti merkittävän keskipoikkeaman, joka kasvatti harhan suuruutta.

Työssä käytetty epävarmuuden laskentatapa on kaksisuuntainen eli systemaattisesti online-datan toisella puolella esiintyvät referenssipisteet kasvattavat online-epävarmuutta samanarvoisesti online-datan molemmilla puolilla. Tällöin vaihteluväli kasvaa kokonaisuudessaan, koska epävarmuus kasvaa molempiin suuntiin. Selkein tapa pienentää laskennallista epävarmuutta on siis huolehtia, ettei systemaattista tasoeroa esiinny.

pH-anturien suorituskky vaikutti olevan yksilöllistä, sillä tässä työssä turvesuolla sijainnut Ponsel pH-anturin lukema oli johdonmukaisesti linjassa laboratoriomittauksen kanssa. Samassa vesimatriisissa ja samalla anturityypillä tulokset poikkesivat toisistaan suurimmillaan 0,4 pH-yksikköä Enwamme-hankkeessa. Tässä työssä pH-antureiden suorituskky ei vaikuttanut riippuvan vesimatriisista, vaan erot olivat pikemminkin yksittäisistä antureista riippuvaisia.

Lasketut online-epävarmuudet esitettiin 95 % luottamusvälillä, joka sallii sen, että 5 % referenssipisteistä jää epävarmuusrajan ulkopuolelle. Laskentaan sisällytyistä referenssipisteistä online-epävarmuuden ulkopuolelle kaikista kokonaisuudessaan 1,2 %, eli luottamusväli toteutuu siltä osin. Kaikki referenssidata huomioden online-epävarmuusrajan ulkopuolelle jää kuitenkin 15 % referenssipisteistä. Työssä käytetty katsontatapa ei ota huomioon referenssin epävarmuutta, sillä referenssin epävarmuus on jätetty pois myös laskennasta. Referenssipisteen epävarmuuden huomioiminen tulosten yhtenevyyden tarkasteluun parantaisi mittaustulosten yhtenevyyttä.

Työssä lasketut mittausepävarmuudet olivat keskimääräisesti selvästi suurempia kuin aikaisemmissa tutkimuksissa. Tämä johtuu siitä, että luonnollisissa mittausolosuhteissa on enemmän epävarmuutta aiheuttavia osatekijöitä. Tässä työssä tulokset olivat yhteneviä aikaisempien tutkimusten kanssa yhden Ponsel pH-anturin ja yhden Ponsel sähkönjohtavuusanturin osalta. Muiden seitsemän anturin kohdalla määritetty epävarmuus oli suurempi kuin aikaisemmissa tutkimuksissa. Online online-mittausepävarmuudet olivat myös laboratorioanalyysien epävarmuusarvoja korkeampia, mutta online-mittausten käyttökelpoisuus näkyi erityisesti nopeiden pitoisuusmuutosten

seurannassa. Erityisesti huollon ja kalibrointien ajoittaminen tulee suhteuttaa mittausympäristöön hyvän jatkuvatoimisen mittauksen varmistamiseksi.

6 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin online-vedenlaadunmittauksen suorituskykyä kolmessa eri mittauspaikassa. Mittauspaikat sijaitsivat turvetuotannon purku-uomassa, luonnonojassa, sekä kaivoksen vesivarastoaltaalla. Mitattavat parametrit olivat pH, sähkönjohtokyky ja COD_{Mn}. Työssä tarkasteltiin EHP Environment Oy:n mittausasemien sisältämiä kolmea MJK pH-anturia, kolmea Ponsel pH-anturia, kolmea Ponsel sähkönjohtavuusanturia sekä kemiallisen hapenkukutuksen määrittämiseen käytettävää Trios Lisa optista mittalaitetta.

Mittaukset toteutettiin 22.4.2019-10.10.2019 välisenä aikana. Mittauksissa kerättiin antureiden online-dataa 10-15 min mittausintervallilla paikasta riippuen. Lisäksi referenssinäytteiksi kerättiin manuaalinäytteenotolla vesinäytteitä 1-2 kertaa viikossa antureiden mittauspaikoista laboratorioanalyysia varten. Turvetuotannon purku-uomasta manuaalinäytteitä kerättiin 41 kappaletta ja muista pisteistä 29 kappaletta. Osassa mittauspaikoista kerättiin veden lämpötilasta ja virtaamasta online-dataa tulosten tarkastelun tueksi.

Antureiden mittausepävarmuus laskettiin Mukit-ohjelman avulla käyttäen laboratoriotuloksia referenssimateriaalina. Lisäksi ohjelmalla laskettiin uusittavuus minuutin mittausväleillä tehdyistä mittauksista kyseisillä mittauspisteillä. Laskentamenetelmä ei erotellut epävarmuuden osatekijöitä uusittavuutta lukuun ottamatta, mutta sisälsi kaikki luonnollisten mittausolosuhteiden aiheuttamat epävarmuustekijät. Työssä saatujen tulosten perusteella piirrettiin kuvaajat visuaalista tarkastelua varten.

Ponsel sähkönjohtavuusanturin laajennetut mittausepävarmuudet vaihtelivat välillä 6-18 % mittauspisteestä riippuen. Anturin tarkkuus parani selvästi mitattavan pitoisuuden kasvaessa. Huonoimmillaan tarkkuus oli keväällä kylmissä vesissä ja alhaisilla pitoisuuksilla. Likaisuuden vaikutus anturin näyttään oli vähäistä ja kalibroinnin pysyvyys kohtalainen.

Ponsel pH-anturin mittausepävarmuudet laajennetut mittausepävarmuudet olivat 0,3-0,5 pH-yksikköä. Parhaimmillaan tulos oli hyvin yhdenmukainen laboratoriotulosten kanssa. Anturin mittausdata pysyi keskiarvoisesti lähellä referenssiarvoa. Likaantumisen vaikutus anturille oli vähäistä, mutta kalibroinnin pysyvyys oli melko heikkoa.

MJK pH-anturin epävarmuuden vaihtelivat välillä 0,4-0,9 pH-yksikköä mittauspaikasta riippuen. Anturin mittausdatassa esiintyi systemaattista poikkeamaa, joka kasvatti epävarmuutta selvästi. Lisäksi anturi osoittautui likaantumisen kannalta heikoksi. Kesällä lämpimien vesien aikaan likaantuminen aiheutti merkittävää tasoeroa jo kahden viikon kuluttua puhdistuksesta. Lisäksi anturin mittaustulos osoittautui mittausintervallista riippuvaiseksi. Kalibroinnin pysyvyys oli tällä anturityypillä kuitenkin poikkeuksellisen hyvä.

Optisen TriOS Lisa anturin osalta mittausepävarmuus jätettiin laskematta epäonnistuneen anturivalinnan vuoksi. Anturin kalibroidusta mittausdatasta laskettiin vain keskipoikkeama laborioritulosten avulla, joka oli 15 % kaikki vertailuparit huomioiden. Mitattavat pitoisuudet olivat merkittävästi valmistajan anturille ilmoittamaa mittausaluetta suuremmat, mikä aiheutti anturin lukemassa merkittävää heiluntaa. Anturi kalibroitui laboriorituloksia vastaan keväällä tulva-aikana. Tulvan laskettua veden koostumus todennäköisesti muuttui, sillä anturin lukemassa ilmeni selkeä systemaattinen poikkeama laboriorituloksiin nähden.

Ponsel sähkönjohtokyky- ja pH-antureilla osoittautui riittäväksi noin kuukauden mittainen puhdistus- ja kalibroinnin tarkistusväli. Huoltovälin kasvattamisen vaikutuksia on vaikea arvioida, sillä kalibroinnin ajautuminen oli melko voimakasta.

Kehitysehdotuksena voidaan todeta, että MJK:n valmistamat pH-anturit tarvitsisivat automaattisen puhdistuksen kyetäkseen mittaamaan luotettavasti pitempiä jaksoja. Lisäksi syyt anturiin liittyvään mittaustuloksen muuttumiseen mittausintervallin muutoksen seurauksena tulisi selvittää. Kalibroinnin pysyvyys oli tällä anturilla kuitenkin poikkeuksellisen hyvä, joten aiemmat asiat huomioiden anturista saattaisi saada suorituskäytön myös pitkille huoltoväleille.

Tässä työssä tarkastellut online-epävarmuudet eivät kokonaisuutena saavuttaneet laboratorioanalyysien epävarmuutta. Yhdistetyn laboratorioanalyysin ja näytteenoton epävarmuuden kanssa samaan tarkkuuteen ylsivät kuitenkin kaksi työssä käytettyä anturia. Jatkuvatoimisen mittaustavan hyvä puoli on sen sijaan nopeasti muuttuvien parametrien seurannassa. Erityisesti huollon ja kalibrointien ajoittaminen tulee suhteuttaa mittausympäristöön hyvän jatkuvatoimisen mittauksen varmistamiseksi.

7 LÄHDELUETTELO

Arola H, 2012. Jatkuvatoiminen sameusmittaus - Hyvät mittauskäytännöt ja aineistonkäsittely [verkkodokumentti]. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41515/OH_Ohjeita_2_2012.pdf?sequence=1&isAllowed=y [13.6.2019]. (51) s.

Auri J, 2015. Happamien sulfaattimaiden esiselvitys Oulussa [verkkodokumentti]. Kokkola: Geologian tutkimuskeskus. Saatavissa: https://www.ouka.fi/c/document_library/get_file?uuid=10934bb8-94cb-4c3c-a018-9c9d96427269&groupId=64220 [viitattu 16.10.2019].

Botta F; Benedicte L; Leoz-Garziandia E; Morin A. 2012. Estimation of sampling uncertainty in lake-water monitoring in a collaborative field trial. Trends in Analytical Chemistry, 36, 176-184.

Cotman M; Pintar A. 2013. Sampling uncertainty of wastewater monitoring estimated in a collaborative field trial. Trends in Analytical Chemistry, 51, 74-78.

Downing J. 2006. Twenty-five years with OBS sensors: The good, the bad, and the ugly. Continental Shelf Research, 26, 2299–2318.

EHP environment oy. EHP-DL12+ Dataloggeri vaativiin olosuhteisiin, Esite

Finnish Accreditation Service (FINAS) 2016a. Akkreditointi [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.finas.fi/akkreditointi/Sivut/default.aspx> [viitattu 9.4.2019].

Finnish Accreditation Service (FINAS) 2016b. FINAS-akkreditointipalvelun menettelyt akkreditointi- ja arviointitoiminnassa [verkkodokumentti]. Saatavissa: https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/FINAS_Tiedote_1.pdf [viitattu 9.4.2019]. 47 s.

Finnish Accreditation Service (FINAS) 2016c. Kalibroinnit [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.finas.fi/akkreditointi/jaljitettavyys/Sivut/Kalibroinnit.aspx> [viitattu 4.9.2019].

Fondriest, 2017. Conductivity, Salinity & Total Dissolved Solids, [verkkodokumentti]. Environmental learning center. Saatavissa: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/> [viitattu 16.10.2019].

Haakana H, 2018. Vesistöopas [verkkodokumentti]. Suomen luonnonsuojeluliitto. Saatavissa: https://www.sll.fi/app/uploads/2018/08/vesisto_opas_netti_2018.pdf [viitattu 16.10.2019].

Heikkonen J; Heikkinen E; Mäntynen M, 2002. Pohjaveden sähkönjohtavuuden lämpötilakorjauksen matemaattinen mallinnussynteettisten vesinäytteiden mittauksista. [verkkodokumentti]. Helsinki. Posiva oy. Saatavissa: http://www.posiva.fi/files/2131/POSIVA-2002-10_Tyoraportti_web.pdf [18.7.2019]. (59) s.

Hiltunen E; Linko L; Hemminki S; Hägg M; Järvenpää E; Saarinen E; Simonen S; Kärhä P, 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet [verkkodokumentti]. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T263.pdf> [viitattu 11.9.2019].

Horne A; Goldman C. 1994. Limnology. 2. painos. New York: McGraw - Hill cop. (576) s. 0-07-023673-9

Huttula T; Bilaletdin E; Härmä P; Kallio K; Liljama J; Lehtinen K; Luotonen H; Malve O; Vehviläinen B; Villa L, 2009. Ympäristön seurannan menetelmien kehittäminen: Automatisointi ja muut uudet mahdollisuudet [verkkodokumentti]. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39796/SYKEra_13_2009.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 24.10.2019].

Hägg Margareta, 2016. Validoinnin suunnittelun opas [verkkodokumentti]. Espoo. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T276.pdf> [22.5.2019]. (50) s.

Hämäläinen E, 2015. Kittilän kaivoksen käsiteltyjen kuivatus- ja prosessivesien vaikutukset kaivoksen alapuolisissa vesistöissä; Kaivosvesien sekoittuminen ja laimeneminen Seurujoessa [verkkodokumentti]. Savonia ammattikorkeakoulu. Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/91769/Hamalainen_Emma.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 21.11.2019].

Kangasluoma M; Kainua K, 2012. Turvetuotannon humuskuormitus ja humus vesistöissä [verkkodokumentti]. Pöyry oy. Saatavissa: http://turveinfo.fi/wp-content/uploads/2017/01/Humusesitys_180412.pdf [viitattu 8.10.2019].

Kauppi P; Anttila P; Karjalainen-Balk L; Kenttämies K; Kämäri J; Savolainen I. 1990. Happamoituminen Suomessa – HAPRON loppuraportti. Ympäristöministeriö, (89) s. 0784-8129.

Kovalainen T, 2018. Online pH-mittausten validointi [verkkodokumentti]. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/145085> [viitattu 7.11.2019].

Kurri Anni-Kaisa, 2011. Humuksen karakterisointi ja analytiikka [verkkodokumentti]. Jyväskylän yliopisto. Saatavissa: [file:///C:/Users/pette/Downloads/Humuksen%20karakterisointi%20ja%20analytiikka%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/pette/Downloads/Humuksen%20karakterisointi%20ja%20analytiikka%20(1).pdf) [13.6.2019]. (126) s.

Kytölä A, 2019. Suomen suurten järvien veden laadun muutokset ja muutosten alueellinen samanaikaisuus 1960-luvulta tähän päivään [verkkodokumentti]. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto. Saatavissa: <https://jyx.jyu.fi/bitstream/handle/123456789/64389/1/URN%3ANBN%3Afi%3Aju-201906063008.pdf> [viitattu 18.10.2019].

Magnusson B; Näykki T; Hovind H; Krysell M; Sahlin E, 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, Edition 4 [verkkodokumentti]. Taastrup. Nordtest. Saatavissa: http://www.bcr-egypt.com/docs/nttr_537_e.pdf [28.8.2019]. (51) s

McMillan G K, Cameron R A., 2005. Advanced pH measurement and control. 3. painos. ISA, (294) s. 1-55617-851-4

Muhonen J, 1976. Vesistöjen veden laadun automaattinen tarkkailu – kirjallisuusselvitys. Helsinki. Vesihallitus, (158) s. 951-46-2358-4

Näykki T; Kyröläinen H; Witick A; Mäkinen I; Pehkonen R; Väisänen T; Sainio P; Luotokla M, 2013. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määrittämisrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat [verkkodokumentti]. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40920/OH_4_2013.pdf?sequence=1 [viitattu 23.10.2019].

Ojanen-Saloranta M, 2016. Uncertainty estimation of online measurement and manual sampling in water quality measurements [verkkodokumentti]. Espoo: Metrologian neuvottelukunta. Saatavissa: https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J_4.pdf [viitattu 4.9.2019].

Onkamo Mari, 2010. pH mittaukset prosessiteollisuudessa [verkkodokumentti]. Tampere. Tampereen ammattikorkeakoulu. Saatavissa: https://theseus.fi/bitstream/handle/10024/21425/Onkamo_Mari.pdf?sequence=1 [12.4.2019]. (35) s.

Oravainen Reijo, 1999. Vesistötulosten tulkinta - opasvihkonen [verkkodokumentti]. Tampere. Kokemäen vesistön vesistönsuojeluyhdistys ry. Saatavissa: <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf> [8.5.2019]. (25) s.

Sagarkumar, S B. Chatur, P N. Wakode, B W. 2011. Data Logger System: A Survey. International Journal of Computer Technology and Electronics Engineering, 2011, 24-26.

Sarkkinen, M., 2019. EHP näytteet [yksityinen sähköpostiviesti]. Vastaanottaja: Petteri Tuuttila. Lähetetty 2.8.2019 klo. 14:27 (GMT +0200)

Sarvilinna A; Sammalkorpi I, 2010. Rehevöityneen järven kunnostus ja hoito [verkkodokumentti]. Helsinki. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38819/YO_2010_Rehevoityneen_jarven_kunnostus_ja_hoito.pdf?sequence=1&isAllowed=y [5.6.2019]. (64) s.

Sawyer, C. N., McCarty, P. L. & Parkin, G. F. 2003. Chemistry for Environmental Engineering and Science. 5. painos. New York: McGraw-Hill Companies Inc. (752) s.

SFS 3036, 1981. Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD Mn arvon tai KMnO₄ luvun) määrittäminen. Hapetus permanganaatilla. Suomen standardoimisliitto SFS: 5 s

SFS-EN 17075:2018, 2018. Water quality. General requirements and performance test procedures for water monitoring equipment. Measuring devices. Suomen standardoimisliitto SFS: 64 s.

SFS-EN 27888, 1994. Veden laatu. Sähkönjohtavuuden määrittäminen. Suomen standardoimisliitto SFS: 11+ 1 s.

SFS-EN ISO 15189, 2013. Lääketieteelliset laboratoriot. Laatu ja pätevyyttä koskevat vaatimukset. Suomen standardoimisliitto SFS: 115 s.

SFS-ISO 11352, 2013. Veden laatu. Validointiin ja laadunvarmistusaineistoon perustuva mittausepävarmuuden arviointi. Suomen standardoimisliitto SFS: 61 s.

Suomen ympäristökeskus, 2015. Suuret järvet kunnossa, rannikkovesien tila kehno [verkkodokumentti]. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: [https://www ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Ympariston_tilan_indikaattorit/Makea_vesi_ja_meri/Suuret_jarvet_kunnossa_rannikkovesien_tilanne\(28652\)](https://www ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Ympariston_tilan_indikaattorit/Makea_vesi_ja_meri/Suuret_jarvet_kunnossa_rannikkovesien_tilanne(28652)).

Suomen ympäristökeskus, 2017. Happamoitumisen torjunta on ympäristönsuojelun menestystarina [verkkodokumentti]. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: [https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uutiset/Happamoitumisen_torjunta_on_ymparistonsu\(44938\)](https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uutiset/Happamoitumisen_torjunta_on_ymparistonsu(44938)) [viitattu 22.11.2019].

Tartu university, 2019. Estimation of uncertainty in chemical analysis, [verkkodokumentti]. Tartu: Tartu university. Saatavissa: <https://sisu.ut.ee/measurement/uncertainty> [viitattu 30.8.2019].

Tattari S; Koskiahho J; Tarvainen M, 2015. Virtavesien vedenlaadun jatkuvatoiminen mittaaminen, Käytännön opas [verkkodokumentti]. Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Saatavissa: file:///C:/Users/pette/Desktop/Opas%205_2015_Virtavesien%20vedenlaadun%20jatkuvatoiminen%20mittaaminen.pdf

Tattari S; Tarvainen M; Kallio K; Lepistö A; Näykki T; Raateoja M; Seppälä J, 2019. Laatukäsikirja jatkuvatoimisille vedenlaadun mittauksille – Opas hyviksi käytännöiksi [verkkodokumentti]. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/299105/SYKEra_4_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 24.10.2019].

Valkama P; Lakti K; Särkelä A, 2008. Jatkuvatoiminen veden laadun seuranta hajakuormituksen arvioinnissa [verkkodokumentti]. Helsinki. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry. Saatavissa: <file:///C:/Users/pette/Downloads/76951-Artikkelin%20teksti-108174-1-10-20181201.pdf> [25.7.2019]. (7) s.

Ympäristöhallinto, 2014. Pohjois-Pohjanmaan ympäristöhistoria, Veistöjen tilan kehitys [verkkodokumentti]. Pohjois pohjanmaan ELY-keskus. Saatavissa: [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/PohjoisPohjanmaan_ymparistohistoria/Vesistojen_tilan_kehitys\(15242\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/PohjoisPohjanmaan_ymparistohistoria/Vesistojen_tilan_kehitys(15242)) [viitattu 17.9.2019].

Ympäristöhallinto, 2017. Vedenlaadun seuranta [verkkodokumentti]. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesistojen_kunnostus/Pienvesien_kunnostus/Pienvesien_kunnostamisen_toteutuksen_ja_sen_vaikutusten_seuraaminen/Vedenlaadun_seuranta [viitattu 18.11.2019].

Ympäristöministeriö, 2011. Ympäristön tilan seurannan strategia 2020 [verkkodokumentti]. Ympäristöministeriö. Saatavissa: file:///C:/Users/pette/Downloads/YMra23_2011%20Ymp%C3%A4rist%C3%B6n%20tilan%20seurannan%20strategia%202020.pdf [viitattu 22.11.2019].

Ympäristöministeriö, 2012. Ympäristölupien valvontaohje [verkkodokumentti]. Helsinki. Ympäristöministeriö. Saatavissa: file:///C:/Users/pette/Downloads/Ympäristölupien%20valvontaohje%20YM12_401_2012.pdf [5.6.2019]. (25) s.

Zakaria A, 2010. Jäteveden kemiallinen hapenkulutus [verkkodokumentti]. Satakunnan ammattikorkeakoulu. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/111811/Jateveden%20Kemiallinen%20Hapenkulutus.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [viitattu 18.10.2019].

Liite 1. Ponsel C4E -anturin teknisiä tietoja



3.3.3- Conductivity/temperature sensor – PC4EA-PC4EB

The operation of the sensor is based on 4-electrode conductivity technology: an alternating current at constant voltage is set up between a pair of graphite primary electrodes. The secondary electrodes, made from platinum, adjust the drive potential at the primary electrodes to compensate for any fouling. The voltage measured between the primary electrodes varies depending on the resistance of the medium, and thus the conductivity.

Technical characteristics:

Measurement principle	4-electrode type conductivity sensor (2 graphite + 2 platinum electrodes)
Measurement ranges	0-200.0 µS/cm 0 –2,000 µS/cm 0,00 –20.00 mS/cm 0,0 –200.0 mS/cm
Resolution	from 0.01 to 1, depending on the range
Accuracy	+/- 1 % of full scale
Response time	< 5 s
Temperature compensation	Using an NTC thermistor
Temperature measurement range	0 - 60°C
Temperature resolution	0.01
Temperature accuracy	+/- 0.5 °C
Storage temperature	- 10°C to + 60°C
Signal interface	Modbus RS-485 as standard (SDI-12 as an option)
Measurement refresh rate	< 1 second maximum

Dimensions	Diameter: 27 mm; Length not including cable: 177 mm (not including temperature sensor)
Weight	350 g (sensor + 3 m cable)
Material in contact with the medium	PVC, POM-C, stainless steel,
Maximum pressure	5 bar
Cable/Connection hardware	9-wire shielded conductor, polyurethane sleeve, sealed metal Fisher connector



Liite 2. Ponsel PPHRB -anturin teknisiä tietoja



2. Characteristics

2.1 Technical characteristics.

The technical characteristics can be modified without advance notice.

pH	
Measure principle	pH/ Redox : Potentiometric measure ; pH : pair of electrodes with a reference (Ag/AgCl gel) / H ₃ O ⁺ ions sensitive glass Redox : pair of electrodes with a reference (Ag/AgCl gel) /platinum disk Temperature : NTC
Range	0 – 14 pH
Resolution	0,01 pH
Accuracy	+/- 0,1 pH
Redox	
Measure principle	Combined electrode (Redox/reference) : Platinum tip, Ag/AgCl AgAgCl. Gelled reference (KCl)
Range	- 1000 to + 1000 mV
Resolution	0,1 mV
Accuracy	± 2 mV
Temperature	
Technology	NTC
Range	0,00 °C to + 50,00°C
Resolution	0,01 °C
Accuracy	± 0,5 °C
Response time	< 5 s
Storage temperature	0°C to + 60°C
Sensor	
Dimensions	Diameter : 27 / 21 mm ; Lenght : 207 mm
Weight	350 g (sensor + 3 m cable)
Wetted material	Body (electronic part) and clamp in PVC. Cartridge in DELRIN, Special pH glass, platinum, Inox 316L (protective sleeve of the temperature probe) Cable : polyurethane jacket Steam gland : Polyamide Patch with active material (black) – DO DISK : Optical isolation silicon
Safeway	The glass electrode is vulnerable to: - chemicals (organic solvents, acids and strong bases, peroxide, hydrocarbons), - mechanical treatments (impacts). The redox potential electrode is sensitive to sulphide adsorption on platinum.
Maximum pressure	5 bars
IP classification	IP68
Connection	9 armoured connectors, polyurethane jacket, bare-wires or waterproof Fisher connector
Sensor cable	Standard : 3, 7 and 15 m (other length on request). 100 m Max. Up to 100 m with junction box.
Communication – Power supply	
Signal interface	Modbus RTU RS-485 and SDI-12
Power requirements	5 to 12 volts for cable 0-15 m 7 to 12 volts for cable >15 m Max. 13.2 V
Consumption	Standby : 25µA Average RS485 (1 measure/seconde) : 3,9 mA Average SDI12 (1 measure/seconde) : 6,8 mA Current pulse : 500 mA Heating time : 100 mS Protection against the inversions of polarity

Liite 3. MJK pHix Compact -anturin teknisiä tietoja

pHix® Compact



Specifications

pHix® Compact	
Input, pH and mV	0 - 14 pH / -1000...+ 1000 mV
Input impedance, pH	> 2 x 10 ¹² Ω
Input impedance and mV	> 2 x 10 ¹² Ω
Temperature range	- 20 ... +60 °C / -4...+176°F
Accuracy pH	± 0,01 pH / 1 mV
Accuracy temperature	± 0,5 % FS
Linearity pH	± 0,01 pH / 1 mV
Linearity temperature	± 0,2 %
Repeatability	± 1,0 %
Response time pH	Approx. 10 seconds
Response time temperature	95% in less than 60 seconds (when sensor is fully submerged)
Temperature compensation	Built-in sensor, -20 ... +80 °C / -4...+176°F
Materials	Ryton® (PPS) and/or stainless steel (EN 1.4404 / AISL316)
Supply voltage	12-30 V DC. 2-wire supply
Output signal	4-20 mA for pH / mV / temperature - Scaled: 0-14 pH/- 1000...+1000mV / 0- 50 °C (32-122 °F)
Cable	2 X 2 x 0,5 mm ² , shielded, PUR insulation
Cable length	6 meter (19.7 ft)
Weight	1,8 kg / 3,97lb
Enclosure	IP 68
CE approvals	EN61000-6-4 2007-02-19, EN61000-6-2 2005-09-08

Notice: pHix® Compact holds standard warranty,. The changeable sensors are consumable, hence they hold a limited warranty.

Electrodes			
	160310 pH electrode	160311 pH electrode	160312 Redox/ORP electrode
Membrane	Glass	Glass	Platinum
Reference system	Ag/AgCL, 3.5M KCl	Ag/AgCL, 3.5M KCl	Pt/KCL, 3.5M KCl
Reference system material	PTFE	PTFE	PTFE
Impedance	50 MΩ	50 MΩ	n/a
Measuring range	0-14 pH	0-14 pH	-1000 / +1000 mV
Temperature range	0-80 deg.C / 32-122° F	0-80 deg.C / 32-122° F	0-80 deg.C / 32-122° F
0-point pH	4,60 pH, +/- 0.2 pH	7,00 pH, +/- 0.2 pH	n/a
Response time	t95 - 5 sec.	t95 - 5 sec.	t95 - 5 sec.
Pressure	0-100 psig / 0-6,8 bar	0-100 psig / 0-6,8 bar	0-100 psig / 0-6,8 bar

Electrical connections pHix® Compact has either 1 or 2 x 4-20 mA signal outputs. The PUR cable will therefore have either 3 or 5 wires respectively:

Connections				
No.	Designation	Colour	Channel	
1	+ 12-30 V DC	Red	pH or redox signal	
2	- 4-20 mA	Black	Output 1	
3	+ 12-30 V DC	White	mA_temp signal	
4	- 4-20 mA	Grey	Output 2	
5	Shield	(none)		



Liite 4. TriOS LISA 317C -anturin teknisiä tietoja

LISA – The state of the art SAC₂₅₄ sensor by TriOS

Long-lasting and energy-efficient UV-LED technology and a robust design are the core features of LISA UV. Like all TriOS sensors LISA uses the unique nanocoated windows combined with compressed air flushing to achieve long operating times without cleaning.

The TriOS G2 interface allows quick and easy integration of the sensor into existing process control systems or external data loggers. In addition to the integrated network interface, LISA UV is available with digital or analog output. The sensor can

Benefits

- Without sampling and preparation of test samples
- Real-time sensor
- Without reagents
- Optical window with nano coating
- UV-LED technology

easily be configured through any standard web browser on a PC, tablet or smartphone.

The optical path length can be adapted to the application at any time by various lens sockets. An automatic turbidity compensation is carried out by a second measuring channel.

Through application-specific correlation LISA UV can be configured for direct output of BODeq, CODeq, TOCeq. A direct output of UVT₂₅₄ is also possible.

LISA – Cutting-edge measurement technology at low investment and operating costs.

Applications

- Sewage treatment plants
- Environmental monitoring
- Drinking water
- Monitoring of UV-disinfection systems

Path (mm)	Parameter	Unit	Measuring Range*	Detection Limit	Determination limit*	Precision*
1	SAC ₂₅₄	1/m	5...1500	5	15	2.5
	CODeq**	mg/L	8...2200	8	22	4.0
	BODeq**	mg/L	2.5...700	2.5	7	1.3
	TOCeq**	mg/L	3...880	3	9	1.5
	UVT	%	3...98.8	98.8	96.6	0.6
10	SAC ₂₅₄	1/m	0.5...150	0.5	1.5	0.25
	CODeq**	mg/L	0.8...220	0.8	2.2	0.4
	BODeq**	mg/L	0.25...70	0.25	0.7	0.13
	TOCeq**	mg/L	0.3...90	0.3	0.9	0.15
	UVT	%	3...98.8	98.8	96.6	0.6

* under laboratory conditions

** based on KHP (Note: 100 mg COD-standard-solution corresponds to 85 mg/l KHP)

LISA

Technical Specifications

Measurement technology	light source	2 LED (254 nm, 530 nm)	
	detector	Photo diode	
Measurement principle		Attenuation, transmission	
Optical path		1 mm, 2 mm, 5 mm, 10 mm, 50 mm	
Parameter		SAC _{254'} CODEq, BODEq, TOCEq, UVT, Turb530	
Measuring range		See parameter list p. 1	
Measurement accuracy		0.2 %	
Turbidity compensation		at 530 nm	
Data logger		~ 2 MB	
T100 response time		min. 4 s	
Measurement interval		min. 2 s	
Housing material		Stainless steel (1.4571/1.4404) or titanium (3.7035)	
Dimensions (L x Ø)		300 mm x 48 mm (with 10 mm path)	~ 11.8" x 1.9" (with 10 mm path)
		~ 2.7 kg (with 10 mm path)	~ 6 lbs (with 10 mm path)
Weight	stainless steel	~ 1.9 kg (with 10 mm path)	~ 4.2 lbs (with 10 mm path)
	titanium		
Interface	digital version	Ethernet (TCP/IP)	
		RS-232 or RS-485 (Modbus RTU)	
	analog version	Ethernet (TCP/IP)	
		4...20 mA	
Power consumption		≤ 1 W	
Power supply		12...24 VDC (± 10 %)	
Maintenance effort		≤ 0.5 h/month (typical)	
Calibration/maintenance interval		24 months	
System compatibility		Modbus RTU	
		or: Analog Out (4...20 mA)	
Warranty		1 year (EU: 2 years)	US: 2 years

INSTALLATION

Max. pressure	with SubConn	30 bar	~ 435 psig
	with fixed cable	3 bar	~ 43.5 psig
	in FlowCell	1 bar, 2...4 L/min	~ 14.5 psig, 0.5 to 1 gpm
Protection type		IP68	NEMA 6P
Sample temperature		+2...+40 °C	~ +36 °F to +104 °F
Ambient temperature		+2...+40 °C	~ +36 °F to +104 °F
Storage temperature		-20...+80 °C	~ -4 °F to +176 °F
Inflow velocity		0.1...10 m/s	~ 0.33 fps to 33 fps



D02-047en201804 brochure LISA

TriOS Mess- und Datentechnik GmbH · Bürgermeister-Brötje-Str. 25 · D-26180 Rastede · Germany
 fon: +49 (0) 4402 69670 - 0 · fax: +49 (0) 4402 69670 - 20 · info@trios.de · www.trios.de

Liite 5. Kalibroitiliuosten tietoja

Kalibroitiliuokset

Sähkönjohtavuus	Valmistaja	Eränumero	Tuotenumero	Varmennettu pitoisuus	Käyttöönottopäivä
1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	VWR Chemicals	180081	84135.290	1399-1427 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 25 c	18.4.2019
1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$	VWR Chemicals	180296	84135.290	1399-1427 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 25 c	7.6.2019
147 $\mu\text{S}/\text{cm}$	VWR Chemicals	180109	84132.260	145.5-148.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 25 c	18.4.2019
147 $\mu\text{S}/\text{cm}$	VWR Chemicals	190011	84132.260	145.5-148.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 25 c	20.5.2019
0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Wurth oy	Wurth akkuvesi	0893 600 5	< 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$	18.4.2019
Puskuriliuokset					
pH 4	Oy FF-Chemicals Ab	301118	FF166	4,00/20C	18.4.2019
pH 4	Oy FF-Chemicals Ab	110419	FF166	4,00/20C	15.8.2019
pH 7	Oy FF-Chemicals Ab	301118	FF173	7,00/20C	18.4.2019
pH 7	Oy FF-Chemicals Ab	40319	FF173	7,00/20C	10.6.2019
pH 7	Oy FF-Chemicals Ab	220719	FF173	7,00/20C	30.9.2019

Liite 6. Luonnonoja sähköjohtokyky, MUKit-laskentataulukko

Step	Action	Ponsel online sähköjohtavuus	7.11.2019																																																																																																																																																																																																																																						
1	Specify Measurand	Concentration range: 60 - 200 µS/cm Matrix: Luonnonojan vesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																							
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{Rw} : 0,0 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 5.9.2019 - 20.9.2019 Number of routine replicate samples: 10 Number of parallel measurements: 8 Concentration range: 115,2 - 123,9 µS/cm Standard deviation estimate from range, s_r : 0,1 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,1 \%$																																																																																																																																																																																																																																							
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 20 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>82 µS/cm</td><td>89 µS/cm</td><td>75 µS/cm</td><td>84 µS/cm</td><td>80 µS/cm</td><td>73 µS/cm</td><td>117 µS/cm</td><td>131 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>69,9 µS/cm</td><td>82,9 µS/cm</td><td>67,0 µS/cm</td><td>81,0 µS/cm</td><td>80,0 µS/cm</td><td>70,6 µS/cm</td><td>104,1 µS/cm</td><td>120,2 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-14,8 %</td><td>-6,9 %</td><td>-10,7 %</td><td>-3,6 %</td><td>0,0 %</td><td>-3,3 %</td><td>-11,0 %</td><td>-8,2 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>16.5.2019 -</td><td>20.5.2019 -</td><td>23.5.2019 -</td><td>28.5.2019 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>125 µS/cm</td><td>126 µS/cm</td><td>135 µS/cm</td><td>132 µS/cm</td><td>130 µS/cm</td><td>144 µS/cm</td><td>143 µS/cm</td><td>156 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>110,8 µS/cm</td><td>116,3 µS/cm</td><td>115,2 µS/cm</td><td>110,0 µS/cm</td><td>108,5 µS/cm</td><td>133,5 µS/cm</td><td>143,2 µS/cm</td><td>156,2 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-11,4 %</td><td>-7,7 %</td><td>-14,7 %</td><td>-16,7 %</td><td>-16,5 %</td><td>-7,3 %</td><td>0,1 %</td><td>0,1 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>2.7.2019 -</td><td>8.7.2019 -</td><td>15.7.2019 -</td><td>29.7.2019 -</td><td>4.8.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>123 µS/cm</td><td>118 µS/cm</td><td>136 µS/cm</td><td>125 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>119,4 µS/cm</td><td>115,7 µS/cm</td><td>138,9 µS/cm</td><td>123,9 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-2,9 %</td><td>-1,9 %</td><td>2,1 %</td><td>-0,9 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>9.9.2019 -</td><td>23.9.2019 -</td><td>30.9.2019 -</td><td>8.10.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,0 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 9,0 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 9,0 \%$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	82 µS/cm	89 µS/cm	75 µS/cm	84 µS/cm	80 µS/cm	73 µS/cm	117 µS/cm	131 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	69,9 µS/cm	82,9 µS/cm	67,0 µS/cm	81,0 µS/cm	80,0 µS/cm	70,6 µS/cm	104,1 µS/cm	120,2 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-14,8 %	-6,9 %	-10,7 %	-3,6 %	0,0 %	-3,3 %	-11,0 %	-8,2 %	Period of measurements	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	Matrix									Additional Information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	125 µS/cm	126 µS/cm	135 µS/cm	132 µS/cm	130 µS/cm	144 µS/cm	143 µS/cm	156 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	110,8 µS/cm	116,3 µS/cm	115,2 µS/cm	110,0 µS/cm	108,5 µS/cm	133,5 µS/cm	143,2 µS/cm	156,2 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-11,4 %	-7,7 %	-14,7 %	-16,7 %	-16,5 %	-7,3 %	0,1 %	0,1 %	Period of measurements	2.7.2019 -	8.7.2019 -	15.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	Matrix									Additional Information									i	17	18	19	20	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	123 µS/cm	118 µS/cm	136 µS/cm	125 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	119,4 µS/cm	115,7 µS/cm	138,9 µS/cm	123,9 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,9 %	-1,9 %	2,1 %	-0,9 %	Period of measurements	9.9.2019 -	23.9.2019 -	30.9.2019 -	8.10.2019 -	Matrix					Additional Information					
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																	
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	82 µS/cm	89 µS/cm	75 µS/cm	84 µS/cm	80 µS/cm	73 µS/cm	117 µS/cm	131 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																	
Measured concentration, c_i	69,9 µS/cm	82,9 µS/cm	67,0 µS/cm	81,0 µS/cm	80,0 µS/cm	70,6 µS/cm	104,1 µS/cm	120,2 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																	
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																	
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-14,8 %	-6,9 %	-10,7 %	-3,6 %	0,0 %	-3,3 %	-11,0 %	-8,2 %																																																																																																																																																																																																																																	
Period of measurements	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -																																																																																																																																																																																																																																	
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																									
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																	
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	125 µS/cm	126 µS/cm	135 µS/cm	132 µS/cm	130 µS/cm	144 µS/cm	143 µS/cm	156 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																	
Measured concentration, c_i	110,8 µS/cm	116,3 µS/cm	115,2 µS/cm	110,0 µS/cm	108,5 µS/cm	133,5 µS/cm	143,2 µS/cm	156,2 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																	
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																	
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-11,4 %	-7,7 %	-14,7 %	-16,7 %	-16,5 %	-7,3 %	0,1 %	0,1 %																																																																																																																																																																																																																																	
Period of measurements	2.7.2019 -	8.7.2019 -	15.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -																																																																																																																																																																																																																																	
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																									
i	17	18	19	20																																																																																																																																																																																																																																					
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	123 µS/cm	118 µS/cm	136 µS/cm	125 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																					
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																					
Measured concentration, c_i	119,4 µS/cm	115,7 µS/cm	138,9 µS/cm	123,9 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																					
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																					
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																					
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,9 %	-1,9 %	2,1 %	-0,9 %																																																																																																																																																																																																																																					
Period of measurements	9.9.2019 -	23.9.2019 -	30.9.2019 -	8.10.2019 -																																																																																																																																																																																																																																					
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																									
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,1 \%$ $u(bias) = 9,0 \%$																																																																																																																																																																																																																																							
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 9,0 \%$																																																																																																																																																																																																																																							
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 18 \%$																																																																																																																																																																																																																																							

Liite 7. Luonnonoja Ponsel pH, MUKit-laskentataulukko

Step	Action	Ponsel online pH	7.11.2019																																																																																																																																																																																																																																						
1	Specify Measurand	Concentration range: 5 - 7 pH Matrix: Luonnonojan vesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																							
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{RW} : 0,00 pH B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallel measurements: 8 Concentration range: 6,11 - 6,24 pH Standard deviation estimate from range, s_r : 0,01 pH $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 0,01 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																							
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 20 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>5,6 pH</td><td>5,9 pH</td><td>6 pH</td><td>6,2 pH</td><td>5,9 pH</td><td>6,2 pH</td><td>6,2 pH</td><td>6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>5,68 pH</td><td>5,68 pH</td><td>5,78 pH</td><td>5,81 pH</td><td>5,49 pH</td><td>5,90 pH</td><td>5,92 pH</td><td>5,61 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,08 pH</td><td>-0,22 pH</td><td>-0,22 pH</td><td>-0,39 pH</td><td>-0,41 pH</td><td>-0,30 pH</td><td>-0,28 pH</td><td>-0,39 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>24.4.2019 -</td><td>29.4.2019 -</td><td>7.5.2019 -</td><td>9.5.2019 -</td><td>13.5.2019 -</td><td>16.5.2019 -</td><td>20.5.2019 -</td><td>23.5.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,3 pH</td><td>6,3 pH</td><td>6,6 pH</td><td>6,6 pH</td><td>6,7 pH</td><td>7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,8 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>5,96 pH</td><td>5,89 pH</td><td>6,66 pH</td><td>6,75 pH</td><td>6,81 pH</td><td>6,89 pH</td><td>6,87 pH</td><td>6,68 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,34 pH</td><td>-0,41 pH</td><td>0,06 pH</td><td>0,15 pH</td><td>0,11 pH</td><td>-0,11 pH</td><td>0,07 pH</td><td>-0,12 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>28.5.2019 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td><td>8.7.2019 -</td><td>15.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,7 pH</td><td>6,6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,55 pH</td><td>6,90 pH</td><td>6,51 pH</td><td>6,26 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,15 pH</td><td>0,10 pH</td><td>-0,19 pH</td><td>-0,34 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>29.7.2019 -</td><td>4.8.2019 -</td><td>13.8.2019 -</td><td>8.10.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,25 \text{ pH}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,25 \text{ pH}$		i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5,6 pH	5,9 pH	6 pH	6,2 pH	5,9 pH	6,2 pH	6,2 pH	6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	5,68 pH	5,68 pH	5,78 pH	5,81 pH	5,49 pH	5,90 pH	5,92 pH	5,61 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,08 pH	-0,22 pH	-0,22 pH	-0,39 pH	-0,41 pH	-0,30 pH	-0,28 pH	-0,39 pH	Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	Matrix									Additional information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,3 pH	6,6 pH	6,6 pH	6,7 pH	7 pH	6,8 pH	6,8 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	5,96 pH	5,89 pH	6,66 pH	6,75 pH	6,81 pH	6,89 pH	6,87 pH	6,68 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,34 pH	-0,41 pH	0,06 pH	0,15 pH	0,11 pH	-0,11 pH	0,07 pH	-0,12 pH	Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -	15.7.2019 -	22.7.2019 -	Matrix									Additional information									i	17	18	19	20	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,7 pH	6,8 pH	6,7 pH	6,6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,55 pH	6,90 pH	6,51 pH	6,26 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,15 pH	0,10 pH	-0,19 pH	-0,34 pH	Period of measurements	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	8.10.2019 -	Matrix					Additional information				
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																	
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5,6 pH	5,9 pH	6 pH	6,2 pH	5,9 pH	6,2 pH	6,2 pH	6 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Measured concentration, c_i	5,68 pH	5,68 pH	5,78 pH	5,81 pH	5,49 pH	5,90 pH	5,92 pH	5,61 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,08 pH	-0,22 pH	-0,22 pH	-0,39 pH	-0,41 pH	-0,30 pH	-0,28 pH	-0,39 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -																																																																																																																																																																																																																																	
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional information																																																																																																																																																																																																																																									
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																	
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,3 pH	6,6 pH	6,6 pH	6,7 pH	7 pH	6,8 pH	6,8 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Measured concentration, c_i	5,96 pH	5,89 pH	6,66 pH	6,75 pH	6,81 pH	6,89 pH	6,87 pH	6,68 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,34 pH	-0,41 pH	0,06 pH	0,15 pH	0,11 pH	-0,11 pH	0,07 pH	-0,12 pH																																																																																																																																																																																																																																	
Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -	15.7.2019 -	22.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																	
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional information																																																																																																																																																																																																																																									
i	17	18	19	20																																																																																																																																																																																																																																					
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,7 pH	6,8 pH	6,7 pH	6,6 pH																																																																																																																																																																																																																																					
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																					
Measured concentration, c_i	6,55 pH	6,90 pH	6,51 pH	6,26 pH																																																																																																																																																																																																																																					
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																					
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																					
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,15 pH	0,10 pH	-0,19 pH	-0,34 pH																																																																																																																																																																																																																																					
Period of measurements	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	8.10.2019 -																																																																																																																																																																																																																																					
Matrix																																																																																																																																																																																																																																									
Additional information																																																																																																																																																																																																																																									
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,01 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,25 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																							
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,25 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																							
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,5 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																							

Liite 8. Luonnonoja MJK, MUKit-laskentataulukko

Step	Action	MJK online pH	6.11.2019																																																																																																																																																																																																																																																
1	Specify Measurand	Concentration range: 5 - 7 pH Matrix: Luonnonojan vesi Analysis method: Kenttämittausten menetelmä																																																																																																																																																																																																																																																	
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{Rw} : 0,00 pH B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallel measurements: 8 Concentration range: 5,83 - 6,38 pH Standard deviation estimate from range, s_r : 0,00 pH $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,00 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																	
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 21 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>5,6 pH</td><td>5,9 pH</td><td>6 pH</td><td>6,2 pH</td><td>5,9 pH</td><td>6,2 pH</td><td>6,2 pH</td><td>6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>5,70 pH</td><td>6,09 pH</td><td>6,22 pH</td><td>6,27 pH</td><td>5,97 pH</td><td>6,27 pH</td><td>6,29 pH</td><td>6,12 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,10 pH</td><td>0,19 pH</td><td>0,22 pH</td><td>0,06 pH</td><td>0,07 pH</td><td>0,07 pH</td><td>0,09 pH</td><td>0,12 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>24.4.2019 -</td><td>29.4.2019 -</td><td>7.5.2019 -</td><td>9.5.2019 -</td><td>13.5.2019 -</td><td>16.5.2019 -</td><td>20.5.2019 -</td><td>23.5.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,3 pH</td><td>6,3 pH</td><td>6,1 pH</td><td>6,3 pH</td><td>6,6 pH</td><td>6,6 pH</td><td>6,7 pH</td><td>6,8 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,29 pH</td><td>6,25 pH</td><td>6,02 pH</td><td>6,34 pH</td><td>6,40 pH</td><td>6,48 pH</td><td>6,51 pH</td><td>6,66 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,01 pH</td><td>-0,05 pH</td><td>-0,08 pH</td><td>0,04 pH</td><td>-0,20 pH</td><td>-0,12 pH</td><td>-0,19 pH</td><td>-0,14 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>28.5.2019 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>9.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,9 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,27 pH</td><td>6,64 pH</td><td>6,53 pH</td><td>6,38 pH</td><td>6,58 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,43 pH</td><td>-0,16 pH</td><td>-0,37 pH</td><td>-0,42 pH</td><td>-0,02 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>29.7.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td><td>8.10.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,19 \text{ pH}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,19 \text{ pH}$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5,6 pH	5,9 pH	6 pH	6,2 pH	5,9 pH	6,2 pH	6,2 pH	6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	5,70 pH	6,09 pH	6,22 pH	6,27 pH	5,97 pH	6,27 pH	6,29 pH	6,12 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,10 pH	0,19 pH	0,22 pH	0,06 pH	0,07 pH	0,07 pH	0,09 pH	0,12 pH	Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	Matrix									Additional Information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,3 pH	6,1 pH	6,3 pH	6,6 pH	6,6 pH	6,7 pH	6,8 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,29 pH	6,25 pH	6,02 pH	6,34 pH	6,40 pH	6,48 pH	6,51 pH	6,66 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,01 pH	-0,05 pH	-0,08 pH	0,04 pH	-0,20 pH	-0,12 pH	-0,19 pH	-0,14 pH	Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	22.7.2019 -	Matrix									Additional Information									i	17	18	19	20	21	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,7 pH	6,8 pH	6,9 pH	6,8 pH	6,6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,27 pH	6,64 pH	6,53 pH	6,38 pH	6,58 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,43 pH	-0,16 pH	-0,37 pH	-0,42 pH	-0,02 pH	Period of measurements	29.7.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	8.10.2019 -	Matrix						Additional information						
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																											
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5,6 pH	5,9 pH	6 pH	6,2 pH	5,9 pH	6,2 pH	6,2 pH	6 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Measured concentration, c_i	5,70 pH	6,09 pH	6,22 pH	6,27 pH	5,97 pH	6,27 pH	6,29 pH	6,12 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																											
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,10 pH	0,19 pH	0,22 pH	0,06 pH	0,07 pH	0,07 pH	0,09 pH	0,12 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -																																																																																																																																																																																																																																											
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																			
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																			
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																											
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,3 pH	6,1 pH	6,3 pH	6,6 pH	6,6 pH	6,7 pH	6,8 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Measured concentration, c_i	6,29 pH	6,25 pH	6,02 pH	6,34 pH	6,40 pH	6,48 pH	6,51 pH	6,66 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																											
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,01 pH	-0,05 pH	-0,08 pH	0,04 pH	-0,20 pH	-0,12 pH	-0,19 pH	-0,14 pH																																																																																																																																																																																																																																											
Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	22.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																											
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																			
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																			
i	17	18	19	20	21																																																																																																																																																																																																																																														
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,7 pH	6,8 pH	6,9 pH	6,8 pH	6,6 pH																																																																																																																																																																																																																																														
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																														
Measured concentration, c_i	6,27 pH	6,64 pH	6,53 pH	6,38 pH	6,58 pH																																																																																																																																																																																																																																														
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																														
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																														
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,43 pH	-0,16 pH	-0,37 pH	-0,42 pH	-0,02 pH																																																																																																																																																																																																																																														
Period of measurements	29.7.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	8.10.2019 -																																																																																																																																																																																																																																														
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																			
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																			
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,00 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,19 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																	
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,19 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																	
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,4 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																	

Liite 9. Kaivoksen vesivarastoallas sähkönjohtokyky, MUKit-laskentataulukko

Step	Action	Ponsel online sähköjohtavuus	5.11.2019																																																																																																																																																																																																																																																																														
1	Specify Measurand	Concentration range: 1100 - 1600 µS/cm Matrix: Kaivosvesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																																																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{RW} : 0,0 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallel measurements: 8 Concentration range: 1220,6 - 1290,6 µS/cm Standard deviation estimate from range, s_r : 0,4 % $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 0,4 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 26 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>1470 µS/cm</td><td>1480 µS/cm</td><td>1200 µS/cm</td><td>1250 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1280 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>1422,9 µS/cm</td><td>1421,8 µS/cm</td><td>1229,0 µS/cm</td><td>1265,0 µS/cm</td><td>1254,1 µS/cm</td><td>1251,3 µS/cm</td><td>1249,4 µS/cm</td><td>1269,6 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-3,2 %</td><td>-3,9 %</td><td>2,4 %</td><td>1,2 %</td><td>-2,8 %</td><td>-3,0 %</td><td>-3,1 %</td><td>-0,8 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>24.4.2019 -</td><td>29.4.2019 -</td><td>7.5.2019 -</td><td>9.5.2019 -</td><td>13.5.2019 -</td><td>16.5.2019 -</td><td>20.5.2019 -</td><td>23.5.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>1280 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1280 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1280 µS/cm</td><td>1280 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>1266,1 µS/cm</td><td>1259,5 µS/cm</td><td>1229,9 µS/cm</td><td>1233,6 µS/cm</td><td>1237,7 µS/cm</td><td>1228,1 µS/cm</td><td>1248,1 µS/cm</td><td>1244,5 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-1,1 %</td><td>-2,4 %</td><td>-3,9 %</td><td>-4,4 %</td><td>-3,3 %</td><td>-4,1 %</td><td>-3,2 %</td><td>-3,5 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>28.5.2019 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>9.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td><td>8.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th><th>22</th><th>23</th><th>24</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>1310 µS/cm</td><td>1320 µS/cm</td><td>1300 µS/cm</td><td>1310 µS/cm</td><td>1300 µS/cm</td><td>1300 µS/cm</td><td>1290 µS/cm</td><td>1240 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>1246,3 µS/cm</td><td>1256,6 µS/cm</td><td>1295,7 µS/cm</td><td>1308,6 µS/cm</td><td>1252,2 µS/cm</td><td>1301,8 µS/cm</td><td>1283,2 µS/cm</td><td>1284,5 µS/cm</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-4,9 %</td><td>-4,8 %</td><td>-0,3 %</td><td>-0,1 %</td><td>-3,7 %</td><td>0,1 %</td><td>-0,5 %</td><td>3,6 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>15.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td><td>29.7.2019 -</td><td>4.8.2019 -</td><td>13.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td><td>9.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref,i}$	1470 µS/cm	1480 µS/cm	1200 µS/cm	1250 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	1422,9 µS/cm	1421,8 µS/cm	1229,0 µS/cm	1265,0 µS/cm	1254,1 µS/cm	1251,3 µS/cm	1249,4 µS/cm	1269,6 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-3,2 %	-3,9 %	2,4 %	1,2 %	-2,8 %	-3,0 %	-3,1 %	-0,8 %	Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	Matrix									Additional information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref,i}$	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	1266,1 µS/cm	1259,5 µS/cm	1229,9 µS/cm	1233,6 µS/cm	1237,7 µS/cm	1228,1 µS/cm	1248,1 µS/cm	1244,5 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-1,1 %	-2,4 %	-3,9 %	-4,4 %	-3,3 %	-4,1 %	-3,2 %	-3,5 %	Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -	Matrix									Additional information									i	17	18	19	20	21	22	23	24	Certified concentration, $c_{ref,i}$	1310 µS/cm	1320 µS/cm	1300 µS/cm	1310 µS/cm	1300 µS/cm	1300 µS/cm	1290 µS/cm	1240 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	1246,3 µS/cm	1256,6 µS/cm	1295,7 µS/cm	1308,6 µS/cm	1252,2 µS/cm	1301,8 µS/cm	1283,2 µS/cm	1284,5 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-4,9 %	-4,8 %	-0,3 %	-0,1 %	-3,7 %	0,1 %	-0,5 %	3,6 %	Period of measurements	15.7.2019 -	22.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	9.9.2019 -	Matrix									Additional information									
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	1470 µS/cm	1480 µS/cm	1200 µS/cm	1250 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	1422,9 µS/cm	1421,8 µS/cm	1229,0 µS/cm	1265,0 µS/cm	1254,1 µS/cm	1251,3 µS/cm	1249,4 µS/cm	1269,6 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-3,2 %	-3,9 %	2,4 %	1,2 %	-2,8 %	-3,0 %	-3,1 %	-0,8 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2019 -	9.5.2019 -	13.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1280 µS/cm	1280 µS/cm	1290 µS/cm	1290 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	1266,1 µS/cm	1259,5 µS/cm	1229,9 µS/cm	1233,6 µS/cm	1237,7 µS/cm	1228,1 µS/cm	1248,1 µS/cm	1244,5 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-1,1 %	-2,4 %	-3,9 %	-4,4 %	-3,3 %	-4,1 %	-3,2 %	-3,5 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	17	18	19	20	21	22	23	24																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	1310 µS/cm	1320 µS/cm	1300 µS/cm	1310 µS/cm	1300 µS/cm	1300 µS/cm	1290 µS/cm	1240 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	1246,3 µS/cm	1256,6 µS/cm	1295,7 µS/cm	1308,6 µS/cm	1252,2 µS/cm	1301,8 µS/cm	1283,2 µS/cm	1284,5 µS/cm																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-4,9 %	-4,8 %	-0,3 %	-0,1 %	-3,7 %	0,1 %	-0,5 %	3,6 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	15.7.2019 -	22.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	9.9.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	

		<table> <tr> <th>i</th><th>25</th><th>26</th></tr> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>1280 µS/cm</td><td>1260 µS/cm</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>1285,8 µS/cm</td><td>1294,9 µS/cm</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,5 %</td><td>2,8 %</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>16.9.2019 -</td><td>23.9.2019 -</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td></tr> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,0 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 3,0 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 3,0 \%$	i	25	26	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	1280 µS/cm	1260 µS/cm	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	1285,8 µS/cm	1294,9 µS/cm	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,5 %	2,8 %	Period of measurements	16.9.2019 -	23.9.2019 -	Matrix			Additional information		
i	25	26																														
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	1280 µS/cm	1260 µS/cm																														
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %																														
Measured concentration, c_i	1285,8 µS/cm	1294,9 µS/cm																														
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %																														
Number of Measurements, n_i	1	1																														
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,5 %	2,8 %																														
Period of measurements	16.9.2019 -	23.9.2019 -																														
Matrix																																
Additional information																																
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,4 \%$ $u(bias) = 3,0 \%$																														
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 3,0 \%$																														
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 6 \%$																														

Liite 10. Kaivoksen vesivarastoallas Ponsel pH, MUkit-laskentataulukko

[illegible]

		<table> <tr> <th>i</th><th>25</th><th>26</th></tr> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>7,9 pH</td><td>7,8 pH</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>7,94 pH</td><td>7,99 pH</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,04 pH</td><td>0,19 pH</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>30.9.2019 -</td><td>8.10.2019 -</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td></tr> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,20 \text{ pH}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,20 \text{ pH}$	i	25	26	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	7,9 pH	7,8 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	7,94 pH	7,99 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	0	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,04 pH	0,19 pH	Period of measurements	30.9.2019 -	8.10.2019 -	Matrix			Additional information		
i	25	26																														
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	7,9 pH	7,8 pH																														
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH																														
Measured concentration, c_i	7,94 pH	7,99 pH																														
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH																														
Number of Measurements, n_i	1	0																														
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,04 pH	0,19 pH																														
Period of measurements	30.9.2019 -	8.10.2019 -																														
Matrix																																
Additional information																																
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,00 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,20 \text{ pH}$																														
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,20 \text{ pH}$																														
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,4 \text{ pH}$																														

Liite 11. Kaivoksen vesivarastoallas MJK, MUKit-laskentataulukko

Step	Action	MJK online pH	6.11.2019																																																																																																																																																																																																																																																																														
1	Specify Measurand	Concentration range: 6,5 - 9 pH Matrix: Kaivosvesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																																																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{Rw} : 0,00 pH B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallell measurements: 8 Concentration range: 7,22 - 7,97 pH Standard deviation estimate from range, s_r : 0,02 pH $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,02 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 24 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>8,2 pH</td><td>8,4 pH</td><td>7,8 pH</td><td>8,3 pH</td><td>8,3 pH</td><td>8,2 pH</td><td>7,8 pH</td><td>8,3 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>7,77 pH</td><td>8,27 pH</td><td>8,08 pH</td><td>7,76 pH</td><td>7,87 pH</td><td>7,69 pH</td><td>7,61 pH</td><td>7,69 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, N_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,43 pH</td><td>-0,13 pH</td><td>0,28 pH</td><td>-0,54 pH</td><td>-0,43 pH</td><td>-0,51 pH</td><td>-0,19 pH</td><td>-0,61 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>24.4.2019 -</td><td>29.4.2019 -</td><td>7.5.2109 -</td><td>9.5.2109 -</td><td>13.5.2109 -</td><td>16.5.2109 -</td><td>20.5.2109 -</td><td>23.5.2109 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>8,2 pH</td><td>7,7 pH</td><td>8,1 pH</td><td>7,6 pH</td><td>7,7 pH</td><td>8 pH</td><td>8 pH</td><td>8 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>7,6 pH</td><td>7,72 pH</td><td>7,77 pH</td><td>7,45 pH</td><td>7,35 pH</td><td>7,87 pH</td><td>7,79 pH</td><td>7,89 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, N_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,60 pH</td><td>0,02 pH</td><td>-0,33 pH</td><td>-0,15 pH</td><td>-0,35 pH</td><td>-0,13 pH</td><td>-0,21 pH</td><td>-0,11 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>28.5.2109 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>9.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td><td>8.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th><th>22</th><th>23</th><th>24</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>8 pH</td><td>8 pH</td><td>7,9 pH</td><td>7,7 pH</td><td>8 pH</td><td>8 pH</td><td>7,8 pH</td><td>8 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>7,84 pH</td><td>7,64 pH</td><td>7,63 pH</td><td>7,32 pH</td><td>7,74 pH</td><td>7,75 pH</td><td>7,23 pH</td><td>7,71 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, N_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,16 pH</td><td>-0,36 pH</td><td>-0,27 pH</td><td>-0,38 pH</td><td>-0,26 pH</td><td>-0,25 pH</td><td>-0,57 pH</td><td>-0,29 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>15.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td><td>29.7.2019 -</td><td>4.8.2019 -</td><td>13.8.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,35 \text{ pH}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,35 \text{ pH}$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref,i}$	8,2 pH	8,4 pH	7,8 pH	8,3 pH	8,3 pH	8,2 pH	7,8 pH	8,3 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	7,77 pH	8,27 pH	8,08 pH	7,76 pH	7,87 pH	7,69 pH	7,61 pH	7,69 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,43 pH	-0,13 pH	0,28 pH	-0,54 pH	-0,43 pH	-0,51 pH	-0,19 pH	-0,61 pH	Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2109 -	9.5.2109 -	13.5.2109 -	16.5.2109 -	20.5.2109 -	23.5.2109 -	Matrix									Additional Information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref,i}$	8,2 pH	7,7 pH	8,1 pH	7,6 pH	7,7 pH	8 pH	8 pH	8 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	7,6 pH	7,72 pH	7,77 pH	7,45 pH	7,35 pH	7,87 pH	7,79 pH	7,89 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,60 pH	0,02 pH	-0,33 pH	-0,15 pH	-0,35 pH	-0,13 pH	-0,21 pH	-0,11 pH	Period of measurements	28.5.2109 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -	Matrix									Additional Information									i	17	18	19	20	21	22	23	24	Certified concentration, $c_{ref,i}$	8 pH	8 pH	7,9 pH	7,7 pH	8 pH	8 pH	7,8 pH	8 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	7,84 pH	7,64 pH	7,63 pH	7,32 pH	7,74 pH	7,75 pH	7,23 pH	7,71 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,16 pH	-0,36 pH	-0,27 pH	-0,38 pH	-0,26 pH	-0,25 pH	-0,57 pH	-0,29 pH	Period of measurements	15.7.2019 -	22.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -	Matrix									Additional Information									
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	8,2 pH	8,4 pH	7,8 pH	8,3 pH	8,3 pH	8,2 pH	7,8 pH	8,3 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	7,77 pH	8,27 pH	8,08 pH	7,76 pH	7,87 pH	7,69 pH	7,61 pH	7,69 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,43 pH	-0,13 pH	0,28 pH	-0,54 pH	-0,43 pH	-0,51 pH	-0,19 pH	-0,61 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	24.4.2019 -	29.4.2019 -	7.5.2109 -	9.5.2109 -	13.5.2109 -	16.5.2109 -	20.5.2109 -	23.5.2109 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	8,2 pH	7,7 pH	8,1 pH	7,6 pH	7,7 pH	8 pH	8 pH	8 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	7,6 pH	7,72 pH	7,77 pH	7,45 pH	7,35 pH	7,87 pH	7,79 pH	7,89 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,60 pH	0,02 pH	-0,33 pH	-0,15 pH	-0,35 pH	-0,13 pH	-0,21 pH	-0,11 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	28.5.2109 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	9.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	8.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	17	18	19	20	21	22	23	24																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	8 pH	8 pH	7,9 pH	7,7 pH	8 pH	8 pH	7,8 pH	8 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	7,84 pH	7,64 pH	7,63 pH	7,32 pH	7,74 pH	7,75 pH	7,23 pH	7,71 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, N_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,16 pH	-0,36 pH	-0,27 pH	-0,38 pH	-0,26 pH	-0,25 pH	-0,57 pH	-0,29 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	15.7.2019 -	22.7.2019 -	29.7.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	19.8.2019 -	26.8.2019 -	2.9.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,02 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,35 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																																															
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 0,36 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																																															
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,7 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																																															

Liite 12. Turvetuotanto sähköjohtokky, MUkit-laskentataulukko

Step	Action	Ponsel online sähköjohtavuus	6.11.2019																																																																																																																																																																																																																																																																														
1	Specify Measurand	Concentration range: 50 - 500 $\mu\text{S/cm}$ Matrix: Turvetuotannon vesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																																																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{Rw} : 0,0 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallel measurements: 8 Concentration range: 120,6 - 246,2 $\mu\text{S/cm}$ Standard deviation estimate from range, s_r : 0,1 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,1 \%$																																																																																																																																																																																																																																																																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 32 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>91 $\mu\text{S/cm}$</td><td>61 $\mu\text{S/cm}$</td><td>66 $\mu\text{S/cm}$</td><td>64 $\mu\text{S/cm}$</td><td>113 $\mu\text{S/cm}$</td><td>96 $\mu\text{S/cm}$</td><td>159 $\mu\text{S/cm}$</td><td>169 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>83,1 $\mu\text{S/cm}$</td><td>55,0 $\mu\text{S/cm}$</td><td>62,9 $\mu\text{S/cm}$</td><td>57,9 $\mu\text{S/cm}$</td><td>107,4 $\mu\text{S/cm}$</td><td>99,1 $\mu\text{S/cm}$</td><td>158,9 $\mu\text{S/cm}$</td><td>173,5 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-8,7 %</td><td>-9,8 %</td><td>-4,8 %</td><td>-9,6 %</td><td>-5,0 %</td><td>3,2 %</td><td>-0,1 %</td><td>2,6 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>10.6.2019 -</td><td>13.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td><td>4.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>202 $\mu\text{S/cm}$</td><td>205 $\mu\text{S/cm}$</td><td>247 $\mu\text{S/cm}$</td><td>257 $\mu\text{S/cm}$</td><td>281 $\mu\text{S/cm}$</td><td>291 $\mu\text{S/cm}$</td><td>323 $\mu\text{S/cm}$</td><td>327 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>195,3 $\mu\text{S/cm}$</td><td>202,3 $\mu\text{S/cm}$</td><td>237,5 $\mu\text{S/cm}$</td><td>241,2 $\mu\text{S/cm}$</td><td>256,5 $\mu\text{S/cm}$</td><td>263,0 $\mu\text{S/cm}$</td><td>310,5 $\mu\text{S/cm}$</td><td>316,8 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-3,3 %</td><td>-1,3 %</td><td>-3,9 %</td><td>-6,2 %</td><td>-8,7 %</td><td>-9,6 %</td><td>-3,9 %</td><td>-3,1 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.7.2019 -</td><td>11.7.2019 -</td><td>16.7.2019 -</td><td>18.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td><td>25.7.2019 -</td><td>29.7.2019 -</td><td>1.8.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th><th>22</th><th>23</th><th>24</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>358 $\mu\text{S/cm}$</td><td>426 $\mu\text{S/cm}$</td><td>373 $\mu\text{S/cm}$</td><td>318 $\mu\text{S/cm}$</td><td>322 $\mu\text{S/cm}$</td><td>346 $\mu\text{S/cm}$</td><td>389 $\mu\text{S/cm}$</td><td>356 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>343,0 $\mu\text{S/cm}$</td><td>404,6 $\mu\text{S/cm}$</td><td>351,4 $\mu\text{S/cm}$</td><td>302,1 $\mu\text{S/cm}$</td><td>305,1 $\mu\text{S/cm}$</td><td>315,7 $\mu\text{S/cm}$</td><td>358,8 $\mu\text{S/cm}$</td><td>360,6 $\mu\text{S/cm}$</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td><td>0,0 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-4,2 %</td><td>-5,0 %</td><td>-5,8 %</td><td>-5,0 %</td><td>-5,2 %</td><td>-8,8 %</td><td>-7,8 %</td><td>1,3 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>4.8.2019 -</td><td>13.8.2019 -</td><td>15.8.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>22.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>29.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	91 $\mu\text{S/cm}$	61 $\mu\text{S/cm}$	66 $\mu\text{S/cm}$	64 $\mu\text{S/cm}$	113 $\mu\text{S/cm}$	96 $\mu\text{S/cm}$	159 $\mu\text{S/cm}$	169 $\mu\text{S/cm}$	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	83,1 $\mu\text{S/cm}$	55,0 $\mu\text{S/cm}$	62,9 $\mu\text{S/cm}$	57,9 $\mu\text{S/cm}$	107,4 $\mu\text{S/cm}$	99,1 $\mu\text{S/cm}$	158,9 $\mu\text{S/cm}$	173,5 $\mu\text{S/cm}$	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-8,7 %	-9,8 %	-4,8 %	-9,6 %	-5,0 %	3,2 %	-0,1 %	2,6 %	Period of measurements	3.6.2019 -	6.6.2019 -	10.6.2019 -	13.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	4.7.2019 -	Matrix									Additional Information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	202 $\mu\text{S/cm}$	205 $\mu\text{S/cm}$	247 $\mu\text{S/cm}$	257 $\mu\text{S/cm}$	281 $\mu\text{S/cm}$	291 $\mu\text{S/cm}$	323 $\mu\text{S/cm}$	327 $\mu\text{S/cm}$	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	195,3 $\mu\text{S/cm}$	202,3 $\mu\text{S/cm}$	237,5 $\mu\text{S/cm}$	241,2 $\mu\text{S/cm}$	256,5 $\mu\text{S/cm}$	263,0 $\mu\text{S/cm}$	310,5 $\mu\text{S/cm}$	316,8 $\mu\text{S/cm}$	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-3,3 %	-1,3 %	-3,9 %	-6,2 %	-8,7 %	-9,6 %	-3,9 %	-3,1 %	Period of measurements	8.7.2019 -	11.7.2019 -	16.7.2019 -	18.7.2019 -	22.7.2019 -	25.7.2019 -	29.7.2019 -	1.8.2019 -	Matrix									Additional Information									i	17	18	19	20	21	22	23	24	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	358 $\mu\text{S/cm}$	426 $\mu\text{S/cm}$	373 $\mu\text{S/cm}$	318 $\mu\text{S/cm}$	322 $\mu\text{S/cm}$	346 $\mu\text{S/cm}$	389 $\mu\text{S/cm}$	356 $\mu\text{S/cm}$	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Measured concentration, c_i	343,0 $\mu\text{S/cm}$	404,6 $\mu\text{S/cm}$	351,4 $\mu\text{S/cm}$	302,1 $\mu\text{S/cm}$	305,1 $\mu\text{S/cm}$	315,7 $\mu\text{S/cm}$	358,8 $\mu\text{S/cm}$	360,6 $\mu\text{S/cm}$	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,2 %	-5,0 %	-5,8 %	-5,0 %	-5,2 %	-8,8 %	-7,8 %	1,3 %	Period of measurements	4.8.2019 -	13.8.2019 -	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -	2.9.2019 -	Matrix									Additional Information									
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	91 $\mu\text{S/cm}$	61 $\mu\text{S/cm}$	66 $\mu\text{S/cm}$	64 $\mu\text{S/cm}$	113 $\mu\text{S/cm}$	96 $\mu\text{S/cm}$	159 $\mu\text{S/cm}$	169 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	83,1 $\mu\text{S/cm}$	55,0 $\mu\text{S/cm}$	62,9 $\mu\text{S/cm}$	57,9 $\mu\text{S/cm}$	107,4 $\mu\text{S/cm}$	99,1 $\mu\text{S/cm}$	158,9 $\mu\text{S/cm}$	173,5 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-8,7 %	-9,8 %	-4,8 %	-9,6 %	-5,0 %	3,2 %	-0,1 %	2,6 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	3.6.2019 -	6.6.2019 -	10.6.2019 -	13.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	4.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	202 $\mu\text{S/cm}$	205 $\mu\text{S/cm}$	247 $\mu\text{S/cm}$	257 $\mu\text{S/cm}$	281 $\mu\text{S/cm}$	291 $\mu\text{S/cm}$	323 $\mu\text{S/cm}$	327 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	195,3 $\mu\text{S/cm}$	202,3 $\mu\text{S/cm}$	237,5 $\mu\text{S/cm}$	241,2 $\mu\text{S/cm}$	256,5 $\mu\text{S/cm}$	263,0 $\mu\text{S/cm}$	310,5 $\mu\text{S/cm}$	316,8 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-3,3 %	-1,3 %	-3,9 %	-6,2 %	-8,7 %	-9,6 %	-3,9 %	-3,1 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	8.7.2019 -	11.7.2019 -	16.7.2019 -	18.7.2019 -	22.7.2019 -	25.7.2019 -	29.7.2019 -	1.8.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	17	18	19	20	21	22	23	24																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	358 $\mu\text{S/cm}$	426 $\mu\text{S/cm}$	373 $\mu\text{S/cm}$	318 $\mu\text{S/cm}$	322 $\mu\text{S/cm}$	346 $\mu\text{S/cm}$	389 $\mu\text{S/cm}$	356 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	343,0 $\mu\text{S/cm}$	404,6 $\mu\text{S/cm}$	351,4 $\mu\text{S/cm}$	302,1 $\mu\text{S/cm}$	305,1 $\mu\text{S/cm}$	315,7 $\mu\text{S/cm}$	358,8 $\mu\text{S/cm}$	360,6 $\mu\text{S/cm}$																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-4,2 %	-5,0 %	-5,8 %	-5,0 %	-5,2 %	-8,8 %	-7,8 %	1,3 %																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	4.8.2019 -	13.8.2019 -	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -	2.9.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional Information																																																																																																																																																																																																																																																																																	

i	25	26	27	28	29	30	31	32
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	224 µS/cm	224 µS/cm	224 µS/cm	225 µS/cm	252 µS/cm	241 µS/cm	273 µS/cm	452 µS/cm
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Measured concentration, c_i	212,2 µS/cm	206,1 µS/cm	209,2 µS/cm	213,4 µS/cm	234,7 µS/cm	241,3 µS/cm	276,7 µS/cm	429,9 µS/cm
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-5,3 %	-8,0 %	-6,6 %	-5,2 %	-6,9 %	0,1 %	1,4 %	-4,9 %
Period of measurements	5.9.2019 -	9.9.2019 -	12.9.2019 -	16.9.2019 -	23.9.2019 -	26.9.2019 -	30.9.2019 -	8.10.2019 -
Matrix								
Additional information								

$$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,0 \%$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 5,8 \%$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 5,8 \%$$

4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,1 \%$ $u(bias) = 5,8 \%$
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 5,8 \%$
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 12 \%$

Liite 13. Turvetuotanto Ponsel pH, MUkit-laskentataulukko

Step	Action	Ponsel online pH	4.11.2019																																																																																																																																																																																																																																																																														
1	Specify Measurand	Concentration range: 4,5 - 7,5 pH Matrix: Turvetuotannon vesi Analysis method: Kenttämittausmenetelmä																																																																																																																																																																																																																																																																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Standard deviation, s_{RW} : 0,00 pH B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 10 Number of parallell measurements: 8 Concentration range: 6,01 - 6,66 pH Standard deviation estimate from range, s_r : 0,00 pH $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 0,00 \text{ pH}$																																																																																																																																																																																																																																																																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 41 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th><th>8</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>4,9 pH</td><td>5 pH</td><td>5,6 pH</td><td>5,3 pH</td><td>5,2 pH</td><td>5,4 pH</td><td>5,7 pH</td><td>5,9 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>4,99 pH</td><td>5,14 pH</td><td>5,70 pH</td><td>5,44 pH</td><td>5,30 pH</td><td>5,46 pH</td><td>5,77 pH</td><td>6,08 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>0,09 pH</td><td>0,14 pH</td><td>0,10 pH</td><td>0,14 pH</td><td>0,10 pH</td><td>0,06 pH</td><td>0,07 pH</td><td>0,18 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>25.4.2019 -</td><td>29.4.2019 -</td><td>6.5.2019 -</td><td>9.5.2019 -</td><td>14.5.2019 -</td><td>16.5.2019 -</td><td>20.5.2019 -</td><td>23.5.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>9</th><th>10</th><th>11</th><th>12</th><th>13</th><th>14</th><th>15</th><th>16</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>5,6 pH</td><td>5,8 pH</td><td>5,2 pH</td><td>5,2 pH</td><td>5,4 pH</td><td>6,2 pH</td><td>5,7 pH</td><td>6,5 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>5,79 pH</td><td>5,83 pH</td><td>5,18 pH</td><td>5,38 pH</td><td>5,50 pH</td><td>6,08 pH</td><td>5,67 pH</td><td>6,56 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>0,19 pH</td><td>0,03 pH</td><td>-0,02 pH</td><td>0,18 pH</td><td>0,10 pH</td><td>-0,12 pH</td><td>-0,03 pH</td><td>0,06 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>28.5.2019 -</td><td>3.6.2019 -</td><td>6.6.2019 -</td><td>10.6.2019 -</td><td>13.6.2019 -</td><td>17.6.2019 -</td><td>24.6.2019 -</td><td>2.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>17</th><th>18</th><th>19</th><th>20</th><th>21</th><th>22</th><th>23</th><th>24</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>6,5 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,9 pH</td><td>6,8 pH</td><td>7 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,60 pH</td><td>6,74 pH</td><td>6,83 pH</td><td>6,90 pH</td><td>7,00 pH</td><td>6,98 pH</td><td>6,98 pH</td><td>7,05 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>0,10 pH</td><td>-0,06 pH</td><td>0,13 pH</td><td>0,10 pH</td><td>0,20 pH</td><td>0,08 pH</td><td>0,18 pH</td><td>0,05 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>4.7.2019 -</td><td>8.7.2019 -</td><td>11.7.2019 -</td><td>16.7.2019 -</td><td>18.7.2019 -</td><td>22.7.2019 -</td><td>25.7.2019 -</td><td>29.7.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>		i	1	2	3	4	5	6	7	8	Certified concentration, $c_{ref,i}$	4,9 pH	5 pH	5,6 pH	5,3 pH	5,2 pH	5,4 pH	5,7 pH	5,9 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	4,99 pH	5,14 pH	5,70 pH	5,44 pH	5,30 pH	5,46 pH	5,77 pH	6,08 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,09 pH	0,14 pH	0,10 pH	0,14 pH	0,10 pH	0,06 pH	0,07 pH	0,18 pH	Period of measurements	25.4.2019 -	29.4.2019 -	6.5.2019 -	9.5.2019 -	14.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -	Matrix									Additional information									i	9	10	11	12	13	14	15	16	Certified concentration, $c_{ref,i}$	5,6 pH	5,8 pH	5,2 pH	5,2 pH	5,4 pH	6,2 pH	5,7 pH	6,5 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	5,79 pH	5,83 pH	5,18 pH	5,38 pH	5,50 pH	6,08 pH	5,67 pH	6,56 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,19 pH	0,03 pH	-0,02 pH	0,18 pH	0,10 pH	-0,12 pH	-0,03 pH	0,06 pH	Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	10.6.2019 -	13.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -	Matrix									Additional information									i	17	18	19	20	21	22	23	24	Certified concentration, $c_{ref,i}$	6,5 pH	6,8 pH	6,7 pH	6,8 pH	6,8 pH	6,9 pH	6,8 pH	7 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,60 pH	6,74 pH	6,83 pH	6,90 pH	7,00 pH	6,98 pH	6,98 pH	7,05 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,10 pH	-0,06 pH	0,13 pH	0,10 pH	0,20 pH	0,08 pH	0,18 pH	0,05 pH	Period of measurements	4.7.2019 -	8.7.2019 -	11.7.2019 -	16.7.2019 -	18.7.2019 -	22.7.2019 -	25.7.2019 -	29.7.2019 -	Matrix									Additional information								
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	4,9 pH	5 pH	5,6 pH	5,3 pH	5,2 pH	5,4 pH	5,7 pH	5,9 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	4,99 pH	5,14 pH	5,70 pH	5,44 pH	5,30 pH	5,46 pH	5,77 pH	6,08 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,09 pH	0,14 pH	0,10 pH	0,14 pH	0,10 pH	0,06 pH	0,07 pH	0,18 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	25.4.2019 -	29.4.2019 -	6.5.2019 -	9.5.2019 -	14.5.2019 -	16.5.2019 -	20.5.2019 -	23.5.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	5,6 pH	5,8 pH	5,2 pH	5,2 pH	5,4 pH	6,2 pH	5,7 pH	6,5 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	5,79 pH	5,83 pH	5,18 pH	5,38 pH	5,50 pH	6,08 pH	5,67 pH	6,56 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,19 pH	0,03 pH	-0,02 pH	0,18 pH	0,10 pH	-0,12 pH	-0,03 pH	0,06 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	28.5.2019 -	3.6.2019 -	6.6.2019 -	10.6.2019 -	13.6.2019 -	17.6.2019 -	24.6.2019 -	2.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	
i	17	18	19	20	21	22	23	24																																																																																																																																																																																																																																																																									
Certified concentration, $c_{ref,i}$	6,5 pH	6,8 pH	6,7 pH	6,8 pH	6,8 pH	6,9 pH	6,8 pH	7 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Measured concentration, c_i	6,60 pH	6,74 pH	6,83 pH	6,90 pH	7,00 pH	6,98 pH	6,98 pH	7,05 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																									
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,10 pH	-0,06 pH	0,13 pH	0,10 pH	0,20 pH	0,08 pH	0,18 pH	0,05 pH																																																																																																																																																																																																																																																																									
Period of measurements	4.7.2019 -	8.7.2019 -	11.7.2019 -	16.7.2019 -	18.7.2019 -	22.7.2019 -	25.7.2019 -	29.7.2019 -																																																																																																																																																																																																																																																																									
Matrix																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Additional information																																																																																																																																																																																																																																																																																	

		<table><tr><td>i</td><td>25</td><td>26</td><td>27</td><td>28</td><td>29</td><td>30</td><td>31</td><td>32</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,9 pH</td><td>7,1 pH</td><td>7 pH</td><td>7 pH</td><td>7,1 pH</td><td>7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,5 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>7,12 pH</td><td>7,21 pH</td><td>7,21 pH</td><td>7,11 pH</td><td>7,15 pH</td><td>7,09 pH</td><td>6,59 pH</td><td>6,61 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,22 pH</td><td>0,11 pH</td><td>0,21 pH</td><td>0,11 pH</td><td>0,05 pH</td><td>0,09 pH</td><td>-0,21 pH</td><td>0,11 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>1.8.2019 -</td><td>4.8.2019 -</td><td>13.8.2019 -</td><td>15.8.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>22.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>29.8.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	i	25	26	27	28	29	30	31	32	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,9 pH	7,1 pH	7 pH	7 pH	7,1 pH	7 pH	6,8 pH	6,5 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	7,12 pH	7,21 pH	7,21 pH	7,11 pH	7,15 pH	7,09 pH	6,59 pH	6,61 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 pH	0,11 pH	0,21 pH	0,11 pH	0,05 pH	0,09 pH	-0,21 pH	0,11 pH	Period of measurements	1.8.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -	Matrix									Additional information								
	i	25	26	27	28	29	30	31	32																																																																																			
	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,9 pH	7,1 pH	7 pH	7 pH	7,1 pH	7 pH	6,8 pH	6,5 pH																																																																																			
	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																			
	Measured concentration, c_i	7,12 pH	7,21 pH	7,21 pH	7,11 pH	7,15 pH	7,09 pH	6,59 pH	6,61 pH																																																																																			
	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																			
	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																			
	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,22 pH	0,11 pH	0,21 pH	0,11 pH	0,05 pH	0,09 pH	-0,21 pH	0,11 pH																																																																																			
	Period of measurements	1.8.2019 -	4.8.2019 -	13.8.2019 -	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -																																																																																			
	Matrix																																																																																											
Additional information																																																																																												
	<table><tr><td>i</td><td>33</td><td>34</td><td>35</td><td>36</td><td>37</td><td>38</td><td>39</td><td>40</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,8 pH</td><td>6,4 pH</td><td>6,1 pH</td><td>6,3 pH</td><td>6,5 pH</td><td>6,6 pH</td><td>6,5 pH</td><td>6,5 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,74 pH</td><td>6,26 pH</td><td>6,20 pH</td><td>6,37 pH</td><td>6,56 pH</td><td>6,73 pH</td><td>6,66 pH</td><td>6,56 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,06 pH</td><td>-0,14 pH</td><td>0,10 pH</td><td>0,07 pH</td><td>0,06 pH</td><td>0,13 pH</td><td>0,16 pH</td><td>0,06 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>2.9.2019 -</td><td>5.9.2019 -</td><td>9.9.2019 -</td><td>12.9.2019 -</td><td>16.9.2019 -</td><td>23.9.2019 -</td><td>26.9.2019 -</td><td>30.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	i	33	34	35	36	37	38	39	40	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,8 pH	6,4 pH	6,1 pH	6,3 pH	6,5 pH	6,6 pH	6,5 pH	6,5 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,74 pH	6,26 pH	6,20 pH	6,37 pH	6,56 pH	6,73 pH	6,66 pH	6,56 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,06 pH	-0,14 pH	0,10 pH	0,07 pH	0,06 pH	0,13 pH	0,16 pH	0,06 pH	Period of measurements	2.9.2019 -	5.9.2019 -	9.9.2019 -	12.9.2019 -	16.9.2019 -	23.9.2019 -	26.9.2019 -	30.9.2019 -	Matrix									Additional information									
i	33	34	35	36	37	38	39	40																																																																																				
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,8 pH	6,4 pH	6,1 pH	6,3 pH	6,5 pH	6,6 pH	6,5 pH	6,5 pH																																																																																				
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																				
Measured concentration, c_i	6,74 pH	6,26 pH	6,20 pH	6,37 pH	6,56 pH	6,73 pH	6,66 pH	6,56 pH																																																																																				
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																				
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																				
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,06 pH	-0,14 pH	0,10 pH	0,07 pH	0,06 pH	0,13 pH	0,16 pH	0,06 pH																																																																																				
Period of measurements	2.9.2019 -	5.9.2019 -	9.9.2019 -	12.9.2019 -	16.9.2019 -	23.9.2019 -	26.9.2019 -	30.9.2019 -																																																																																				
Matrix																																																																																												
Additional information																																																																																												
	<table><tr><td>i</td><td>41</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,11 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,11 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.10.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> <div>$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,12 \text{ pH}$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,12 \text{ pH}$</div>	i	41	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,11 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,11 pH	Period of measurements	8.10.2019 -	Matrix		Additional information																																																																								
i	41																																																																																											
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6 pH																																																																																											
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH																																																																																											
Measured concentration, c_i	6,11 pH																																																																																											
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH																																																																																											
Number of Measurements, n_i	1																																																																																											
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,11 pH																																																																																											
Period of measurements	8.10.2019 -																																																																																											
Matrix																																																																																												
Additional information																																																																																												
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,00 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,12 \text{ pH}$																																																																																										
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,12 \text{ pH}$																																																																																										
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,3 \text{ pH}$																																																																																										

Liite 14. Turvetuotanto MJK, MUkit-laskentataulukko

[illegible]

		<table><tr><th>i</th><th>25</th><th>26</th><th>27</th><th>28</th><th>29</th><th>30</th><th>31</th><th>32</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>7 pH</td><td>7,1 pH</td><td>7 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,5 pH</td><td>6,8 pH</td><td>6,4 pH</td><td>6,1 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,44 pH</td><td>6,90 pH</td><td>6,62 pH</td><td>6,14 pH</td><td>6,15 pH</td><td>6,35 pH</td><td>5,72 pH</td><td>5,62 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,56 pH</td><td>-0,20 pH</td><td>-0,38 pH</td><td>-0,66 pH</td><td>-0,35 pH</td><td>-0,45 pH</td><td>-0,68 pH</td><td>-0,48 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>15.8.2019 -</td><td>19.8.2019 -</td><td>22.8.2019 -</td><td>26.8.2019 -</td><td>29.8.2019 -</td><td>2.9.2019 -</td><td>5.9.2019 -</td><td>9.9.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><th>i</th><th>33</th><th>34</th><th>35</th></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>6,3 pH</td><td>6,5 pH</td><td>6 pH</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>6,07 pH</td><td>6,09 pH</td><td>5,55 pH</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td><td>0,00 pH</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,23 pH</td><td>-0,41 pH</td><td>-0,45 pH</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>12.9.2019 -</td><td>30.9.2019 -</td><td>8.10.2019 -</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td></tr></table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,00 \text{ pH}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,45 \text{ pH}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,45 \text{ pH}$	i	25	26	27	28	29	30	31	32	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	7 pH	7,1 pH	7 pH	6,8 pH	6,5 pH	6,8 pH	6,4 pH	6,1 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,44 pH	6,90 pH	6,62 pH	6,14 pH	6,15 pH	6,35 pH	5,72 pH	5,62 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,56 pH	-0,20 pH	-0,38 pH	-0,66 pH	-0,35 pH	-0,45 pH	-0,68 pH	-0,48 pH	Period of measurements	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -	2.9.2019 -	5.9.2019 -	9.9.2019 -	Matrix									Additional Information									i	33	34	35	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,5 pH	6 pH	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Measured concentration, c_i	6,07 pH	6,09 pH	5,55 pH	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	Number of Measurements, n_i	1	1	1	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,23 pH	-0,41 pH	-0,45 pH	Period of measurements	12.9.2019 -	30.9.2019 -	8.10.2019 -	Matrix				Additional information			
i	25	26	27	28	29	30	31	32																																																																																																																												
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	7 pH	7,1 pH	7 pH	6,8 pH	6,5 pH	6,8 pH	6,4 pH	6,1 pH																																																																																																																												
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																												
Measured concentration, c_i	6,44 pH	6,90 pH	6,62 pH	6,14 pH	6,15 pH	6,35 pH	5,72 pH	5,62 pH																																																																																																																												
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																												
Number of Measurements, n_i	1	1	1	1	1	1	1	1																																																																																																																												
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,56 pH	-0,20 pH	-0,38 pH	-0,66 pH	-0,35 pH	-0,45 pH	-0,68 pH	-0,48 pH																																																																																																																												
Period of measurements	15.8.2019 -	19.8.2019 -	22.8.2019 -	26.8.2019 -	29.8.2019 -	2.9.2019 -	5.9.2019 -	9.9.2019 -																																																																																																																												
Matrix																																																																																																																																				
Additional Information																																																																																																																																				
i	33	34	35																																																																																																																																	
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	6,3 pH	6,5 pH	6 pH																																																																																																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																	
Measured concentration, c_i	6,07 pH	6,09 pH	5,55 pH																																																																																																																																	
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 pH	0,00 pH	0,00 pH																																																																																																																																	
Number of Measurements, n_i	1	1	1																																																																																																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-0,23 pH	-0,41 pH	-0,45 pH																																																																																																																																	
Period of measurements	12.9.2019 -	30.9.2019 -	8.10.2019 -																																																																																																																																	
Matrix																																																																																																																																				
Additional information																																																																																																																																				
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,01 \text{ pH}$ $u(bias) = 0,45 \text{ pH}$																																																																																																																																		
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,45 \text{ pH}$																																																																																																																																		
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,9 \text{ pH}$																																																																																																																																		